

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-25471

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 9/02			C 0 9 K 9/02	B
G 0 2 F 1/17			G 0 2 F 1/17	
G 0 3 C 1/00	5 3 1		G 0 3 C 1/00	5 3 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願平8-182550

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月11日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 青野 俊明

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 里村 正人

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 フォトクロミックな感光材料

(57) 【要約】

【課題】着色及び／又は消色速度の速いフォトクロミックな特性を持ち、かつへイズの低い感光材料を提供する。

【解決手段】透明な支持体上に、少なくとも、フォトクロミックな特性を持つ化合物の乳化分散物と重合体ラテックスを含む親水性ポリマー層を担持させたことを特徴とする感光材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明な支持体上に、少なくとも、フォトクロミックな特性を持つ化合物の乳化分散物と重合体ラテックスを含む親水性ポリマー層を担持させたことを特徴とする感光材料。

【請求項2】 請求項1において、該乳化分散物のオイルドロプレットが重合体ラテックスに含浸又は両者が溶解合一した状態で親水性ポリマー層中に存在することを特徴とする感光材料。

【請求項3】 請求項2において、該乳化分散物のオイルドロプレットと重合体ラテックスが含浸又は溶解合一した状態の微粒子の屈折率が該親水性ポリマーの屈折率 $\pm 0.05$ 以内になるようにすることを特徴とする感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フォトクロミック化合物を利用した各種の調光、表示、着色及び記録用の感光材料、特に透明基体上に塗設された調光材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、フォトクロミック化合物が光記録、表示あるいは調光材料として注目され、青系乃至赤あるいは黄色に発色するフルギド化合物、インドリノスピロピラン化合物、チオインドリノスピロピラン化合物或いはスピロピラン化合物の開発が試みられている。これらの化合物は、例えば、Photochromism, Molecule and Systems (Ed by H. Durr, ; H. Bouas-Laurent Elsevier, New York 1989) 等の成書、或いは特開平 5-273692、同 3-252453、同 3-133988、同 3-11075、同 2-69471、同 2-42084、同 1-52783、同 3-12118、同 3-252493、特開平63-66178、同61-263935、同61-267578、同58-113203、特公昭45-28892、同49-48631、同48-23787、同55-36284、或いは欧州特許401958A2、米国特許4980089、東独特許0153-690、同1563-72などの公報または明細書に記載され、種々の用途への応用の可能性が述べられている。

【0003】 これらに記載されているように、各種の該フォトクロミック化合物は、疎水性ポリマーとともに加熱溶融しフィルム状又は立体物に成形したり、又は疎水性ポリマーとともに有機溶剤で溶解し基体上に塗設したりして、種々の用途に用いることが提案されている。これらの用途のうち、特に調光材料として用いる場合、該材料に照射された光量(UV光量)に応じ、直ちに着色又は消色し、且つ該材料にヘイズがなく透明であることが望まれている。しかしながら、該フォトクロミック化合物の着色及び消色反応は該フォトクロミック化合物の構造変化を伴うため、上記のように疎水性ポリマー中に固定された状態ではその着色及び／又は消色速度が極めて遅いという問題点があった。そこで、これを解決する

ために発明者らは、使用法として、(1) フォトクロミック化合物を高沸点有機溶媒に溶解し親水性ポリマー中に乳化分散して基体上に担持する方法、(2) (1)において着色及び／又は消色を促進する基(例えばケタール基、アセタール基等)を含有する化合物を高沸点有機溶媒として用いてこの中にフォトクロミック化合物を溶解し親水性ポリマー中に乳化分散して基体上に担持する方法、(3) (1)において、着色及び／又は消色を促進する基(例えばケタール基、アセタール基等)を含有する化合物をフォトクロミック化合物とともに高沸点有機溶媒中に溶解し親水性ポリマー中に乳化分散して基体上に担持する方法等を開発してきた。一方、ヘイズ度の低い乳化分散物の塗設膜を得るためには、そのオイルドロプレットと親水性ポリマーの屈折率を一致させることが有効であることは周知の事実であるが、上記の様な方法で着色及び／又は消色の優れたフォトクロミック化合物、発色及び／又は消色促進剤、高沸点有機溶媒、親水性ポリマーの系を組み立てても、フォトクロミック化合物を含むオイルドロプレットと親水性ポリマーの屈折率は必ずしも一致するとは限らない。両者の屈折率の差が大きいと塗設膜のヘイズ度は高くなり、フォトクロミックな感光材料特に調光材料として用いるには好ましくないものとなる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、着色及び／又は消色速度の速いフォトクロミックな特性を持つ感光材料で且つヘイズの低い感光材料を提供することである。特に着色及び／又は消色速度の速いフォトクロミックな特性を持つ調光材料で且つヘイズの低い調光材料を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意研究の結果、本発明の目的は(1) 透明な支持体上に、少なくとも、フォトクロミックな特性を持つ化合物の乳化分散物と重合体ラテックスを含む親水性ポリマー層を担持させたことを特徴とする感光材料、(2) (1)において、該乳化分散物のオイルドロプレットが重合体ラテックスに含浸又は両者が溶解合一した状態で親水性ポリマー層中に存在することを特徴とする感光材料、(3)

(1)において、該乳化分散物のオイルドロプレットと重合体ラテックスが含浸又は溶解合一した状態の微粒子の屈折率が該親水性ポリマーの屈折率 $\pm 0.05$ 以内になるようにすることを特徴とする感光材料、によって達成された。

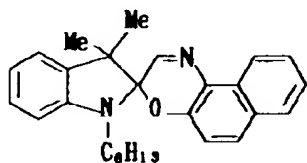
## 【0006】

【発明の実施の形態】 本発明に用いるフォトクロミック化合物としては、前述の成書、特許公開公報及び特許明細書等に記載のスピロピラン化合物、インドリノスピロピラン化合物、フルギド化合物、ピラン化合物、スピロオキサジン化合物、スピロナフトオキサジン化合物、ス

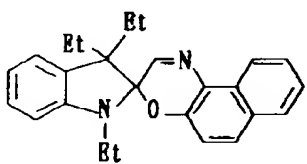
3

ピロフェナンスロオキサジン化合物、ジアリールエテン化合物、クロメン化合物、及びこれらのチオ体、スチルベン誘導体、アゾ化合物等が好ましく用いられる。具体的には、下記の化合物が用いられる。尚、式中、Meは\*

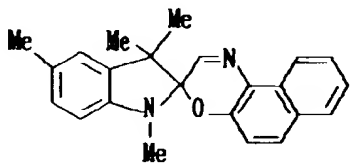
B-1



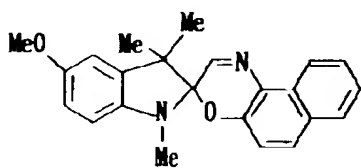
B-3



B-5



B-7



【0008】

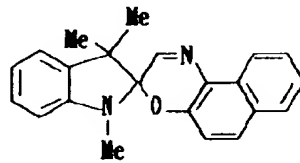
4

\*メチル基、Etはエチル基、Buはブチル基、Acはアセチル基を示す。

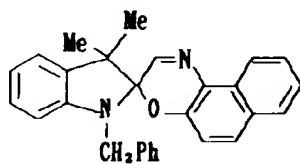
【0007】

【化1】

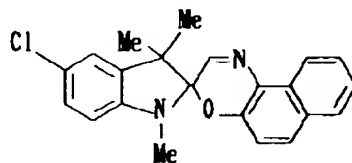
B-2



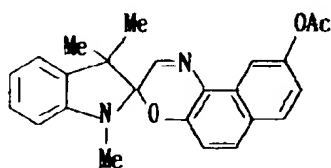
B-4



B-6



B-8

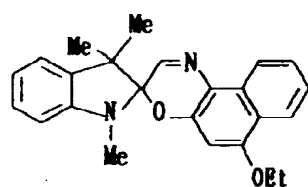


※40※【化2】

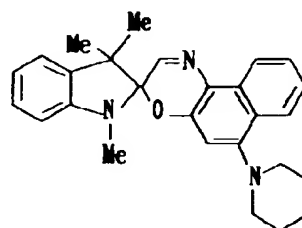
5

6

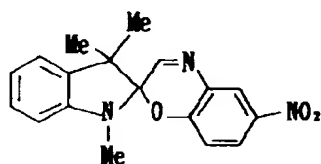
B-9



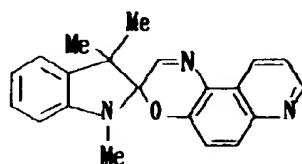
B-10



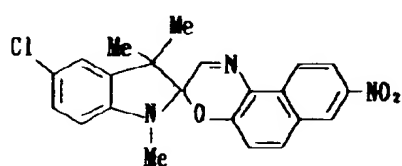
B-11



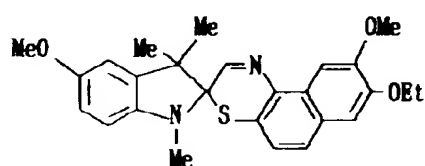
B-12



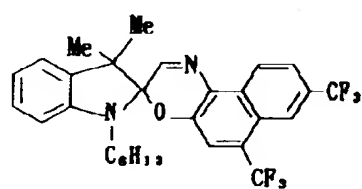
B-13



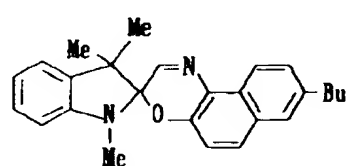
B-14



B-15



B-16



【0009】

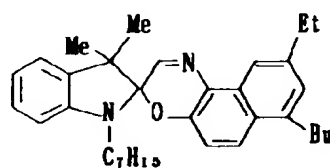
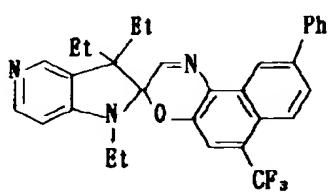
\* \* 【化3】

7

8

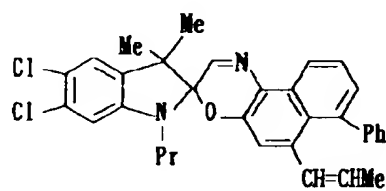
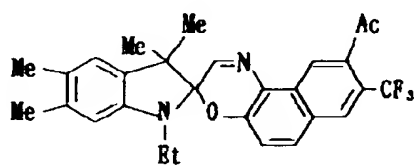
B-17

B-18



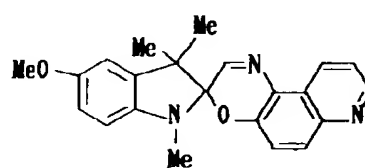
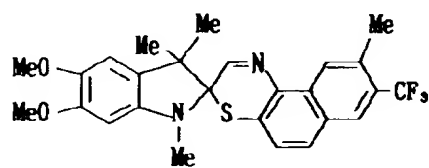
B-19

B-20



B-21

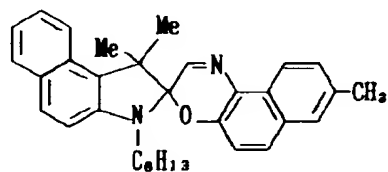
B-22



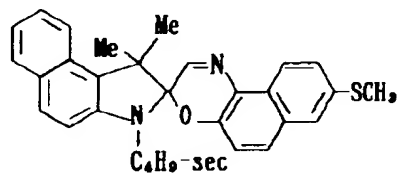
【0010】

\* \* 【化4】

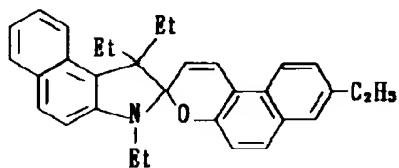
C-1



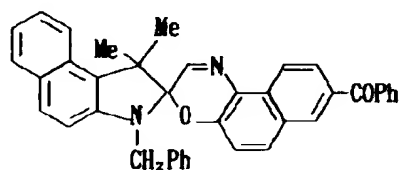
C-2



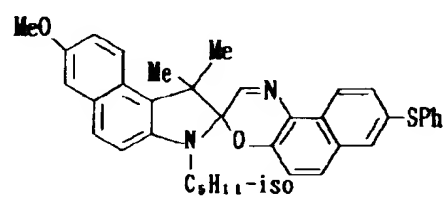
C-3



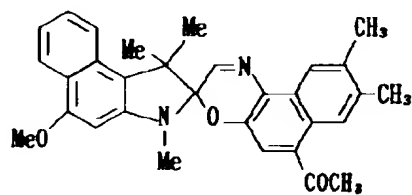
C-4



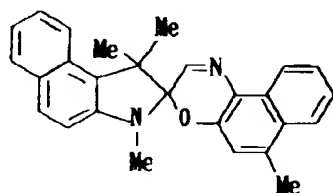
C-5



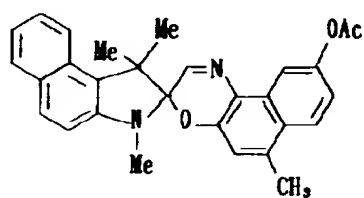
C-6



C-7



C-8



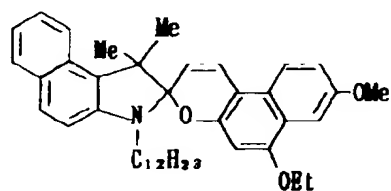
【0011】

\* \* 【化5】

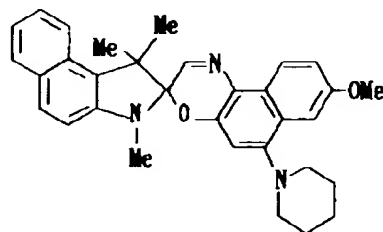
11

12

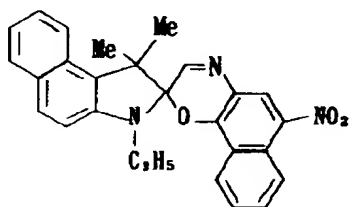
C-9



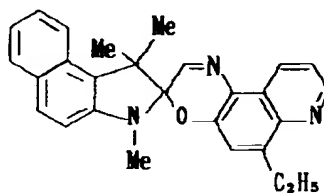
C-10



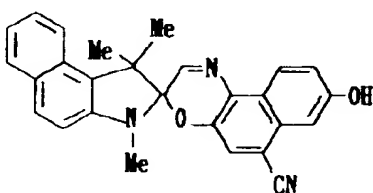
C-11



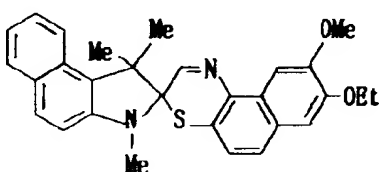
C-12



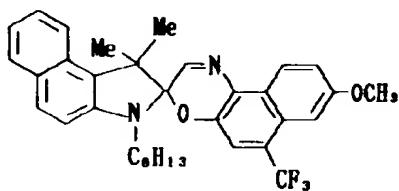
C-13



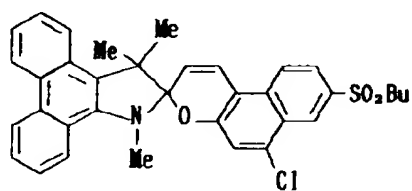
C-14



C-15



C-16



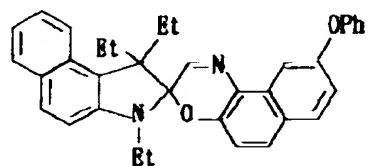
【0012】

\* \* 【化6】

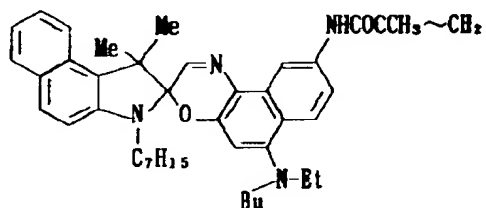
13

14

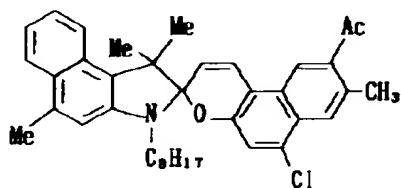
C-17



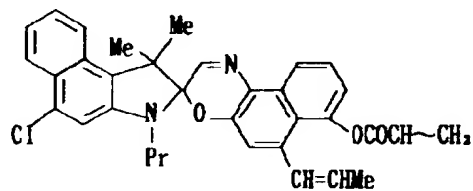
C-18



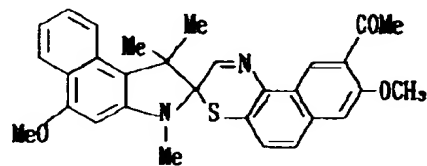
C-19



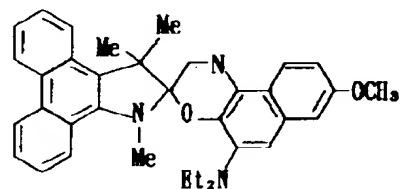
C-20



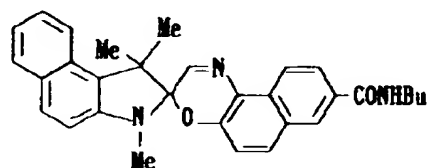
C-21



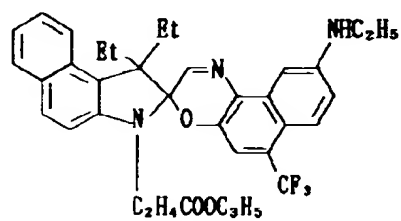
C-22



C-23



C-24



【0013】

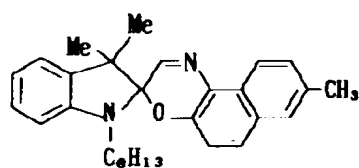
\* \* 【化7】



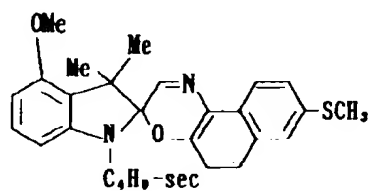
15

16

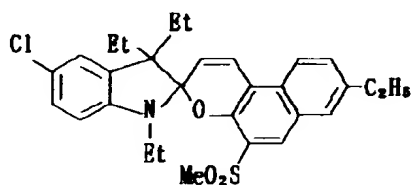
D-1



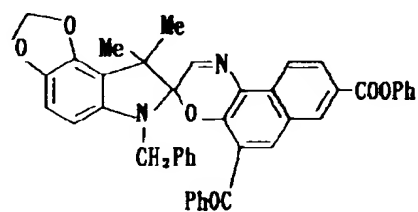
D-2



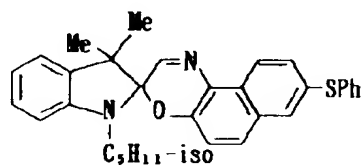
D-3



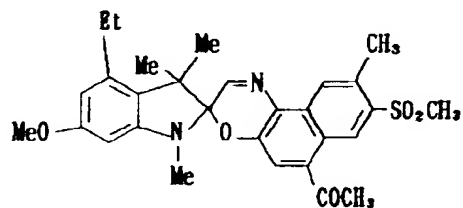
D-4



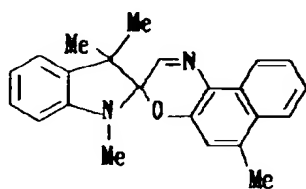
D-5



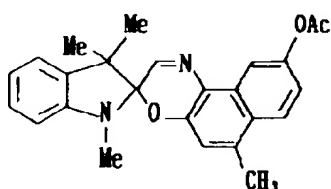
D-6



D-7



D-8

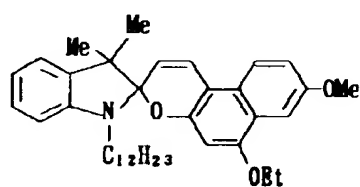


【0014】

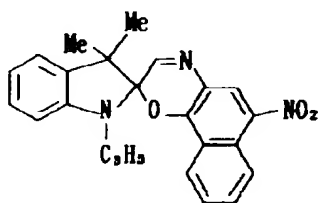
\* 40 \* 【化8】

17

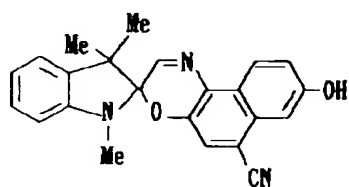
D-9



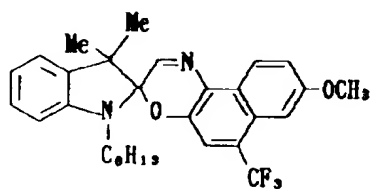
D-11



D-13

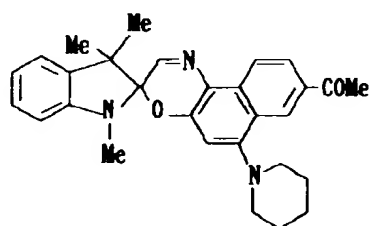


D-15

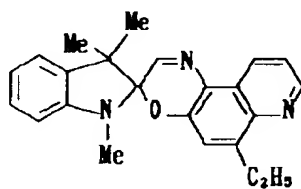


18

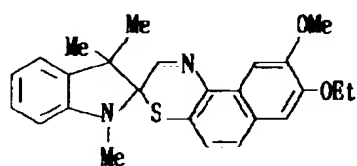
D-10



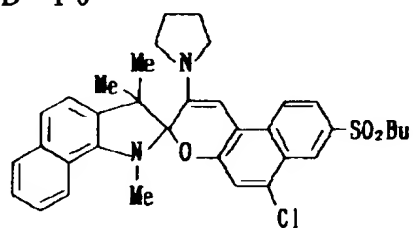
D-12



D-14



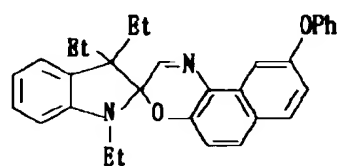
D-16



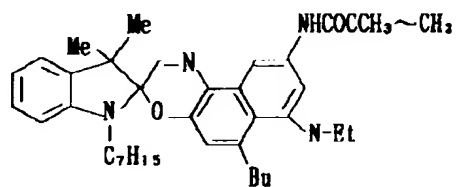
19

20

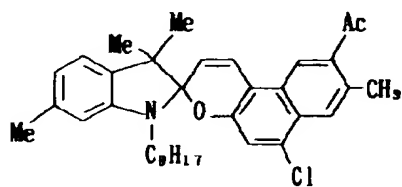
D-17



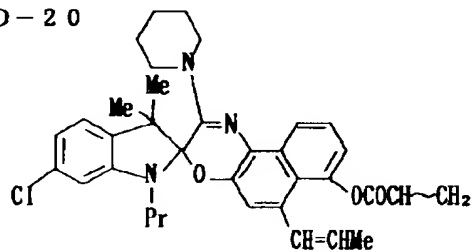
D-18



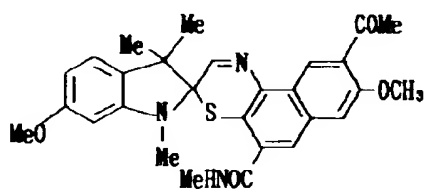
D-19



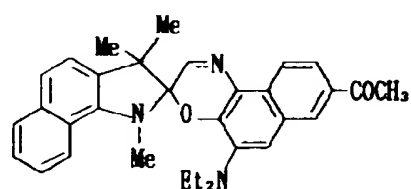
D-20



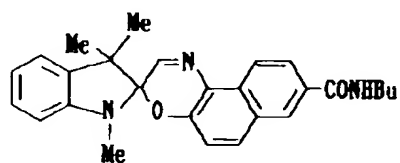
D-21



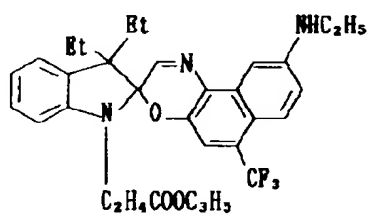
D-22



D-23



D-24



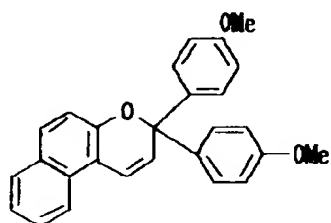
【0016】

\* \* 【化10】

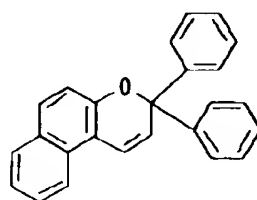
21

22

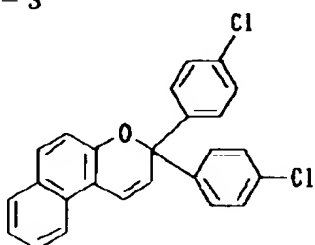
Y-1



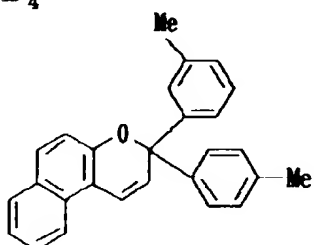
Y-2



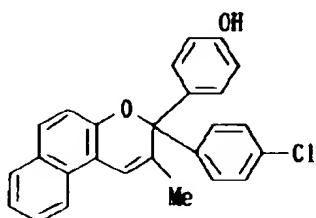
Y-3



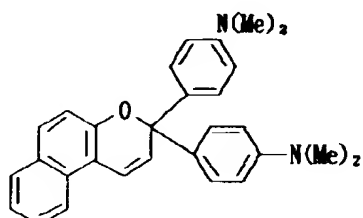
Y-4



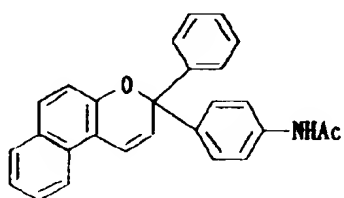
Y-5



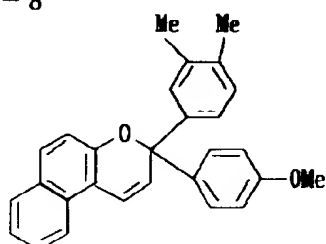
Y-6



Y-7



Y-8

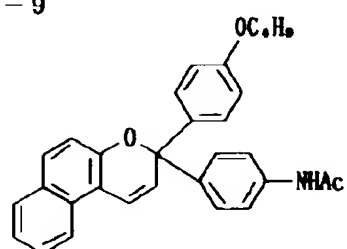


【0017】

\*40\*【化11】

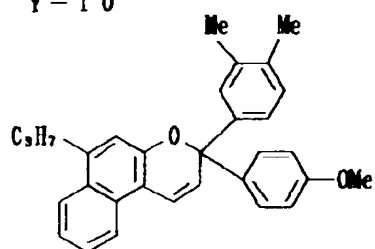
23

Y-9

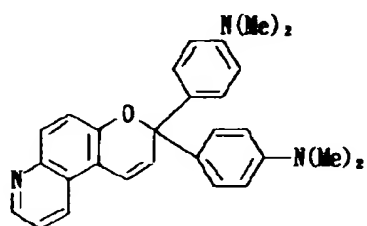


24

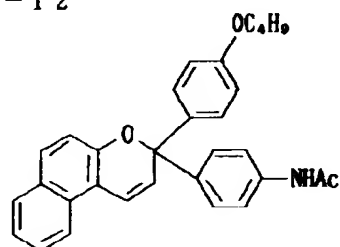
Y-10



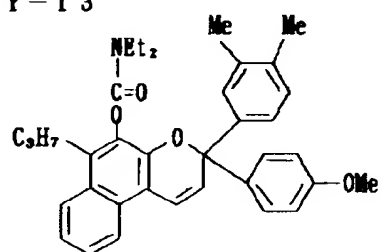
Y-11



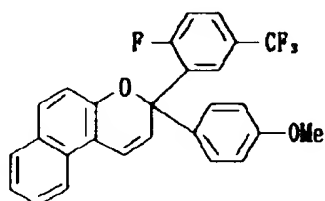
Y-12



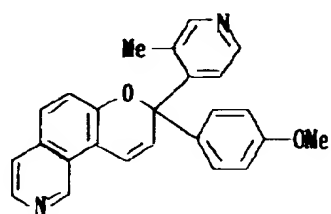
Y-13



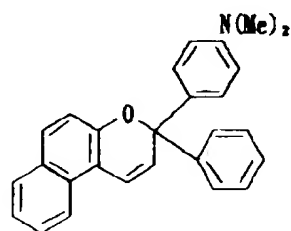
Y-14



Y-15

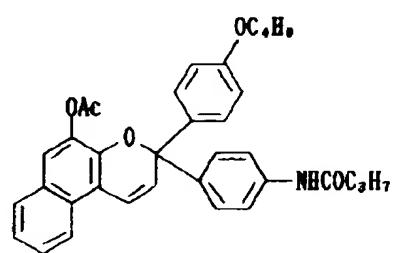


Y-16



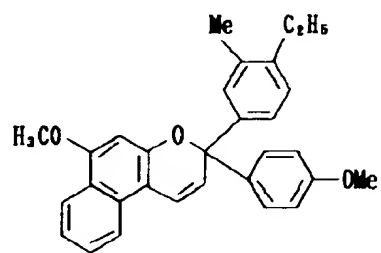
【0018】

\* 40 \* 【化12】

Y-17<sup>25</sup>

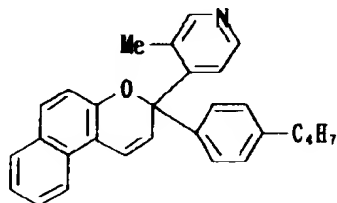
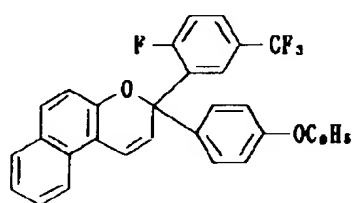
Y-18

26



Y-19

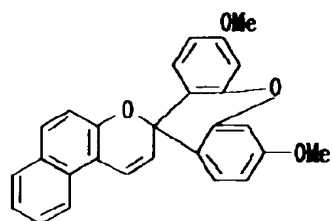
Y-20



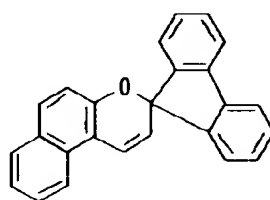
【0019】

\* \* 【化13】

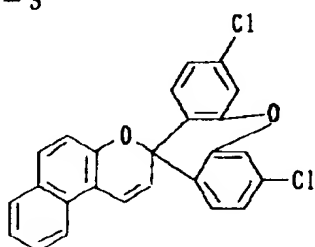
27  
Z-1



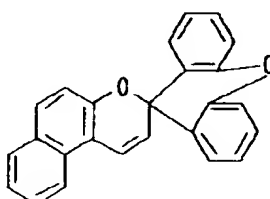
Z-2



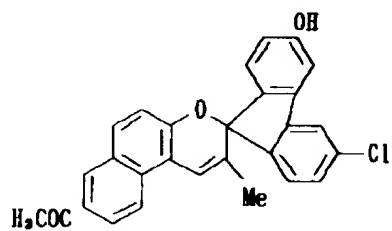
Z-3



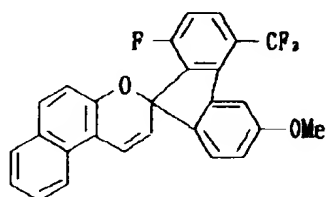
Z-4



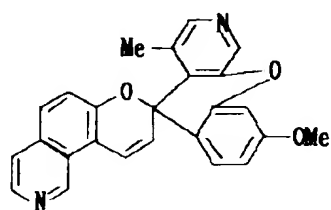
Z-5



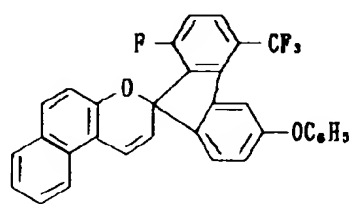
Z-6



Z-7



Z-8

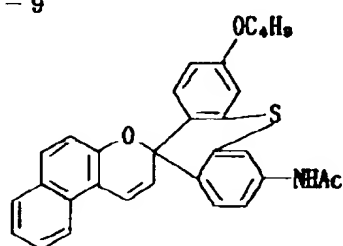


【0020】

\* 40 \* 【化14】

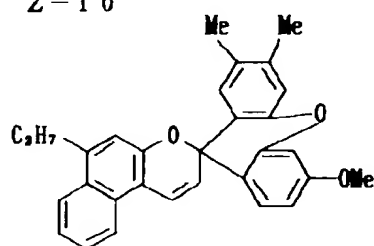
29

Z-9

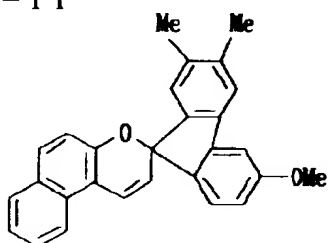


30

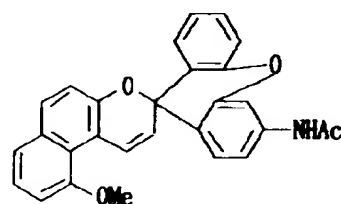
Z-10



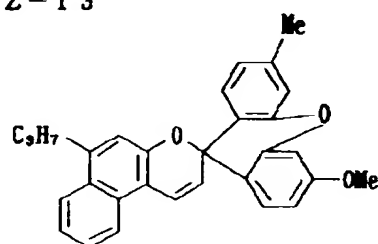
Z-11



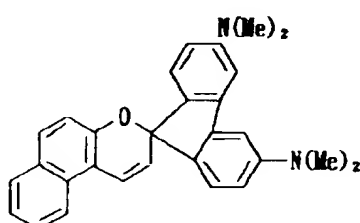
Z-12



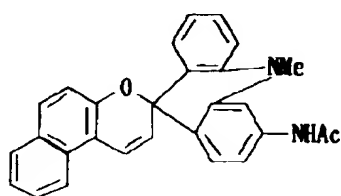
Z-13



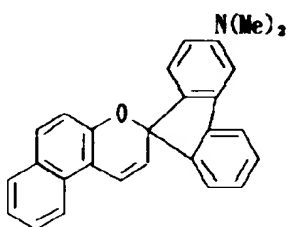
Z-14



Z-15



Z-16



【0021】本発明の該フォトクロミック化合物を乳化分散する際に溶解する高沸点有機溶媒としては、水に事実上不溶で、常圧で沸点190℃以上のものが好ましい。この種の有機物質としては、カルボン酸エステル類、リン酸エステル類、カルボン酸アミド類、エーテル類、フェノール類、アニリン類、置換炭化水素類及び界面不活性な疏水性有機重合体などの中から選ぶことができる。その具体的な例を挙げるとフタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジメトキシエチル、アジピン酸ジ-n-ブチル、アゼレン酸ジイソオクチル、クエン酸トリ-n-ブチル、

40\*ブチル、ラウリン酸ブチル、セバシン酸ジ-n-ブチル、リン酸トリシクロヘキシル、リン酸トリ-n-ブチル、リン酸トリイソオクチル、N, N-ジエチルカプリル酸アミド、N, N-ジメチルパルミチン酸アミド、n-ブチル-(m-ペンタデシル)フェニルエーテル、エチル-(2, 4-ジ-tert-ブチル)フェニルエーテル、2, 5-ジ-tert-アミルフェノール、2-n-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリン、塩化パラフィン、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(エチルメタクリレート)、ポリ(エチルアクリレート)、ポリ(シクロヘキシルメタクリレート)、ポリ(N-tert-ブチル



ルアクリルアミド)、ポリ(N-tert オクチルアクリルアミド)などがある。

【0022】本発明においては、フォトクロミック化合物を溶解するために、上記の高沸点有機物質の他に、水と混和しない低沸点有機溶媒(1気圧で130℃以下に沸点を有する)、又は水混和性有機溶媒を使用してもよい。それらの有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、エチルプロピオン酸エステル、sec-ブチルアルコール、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドがその例として挙げられる。高沸点及び低沸点有機溶媒の好ましい総使用量は分散するフォトクロミック化合物の重量の0.1~1000倍量である。又、本発明の該フォトクロミック化合物を乳化分散するにあたって、世界特許公開WO93/3420号に記載のように、界面活性剤を増量して微細分散したのち、水洗により過剰の界面活性剤を除去する方法も有効である。該補助溶剤又は界面活性剤は公知の方法で除去することができ、例えば米国特許第2322027号、同2801171号、同2946360号、同3396027号、同4233397号等があげられる。

【0023】本発明のフォトクロミック化合物の分散方法としては、具体的には、下記のいずれかの方法で溶液状態に保ったフォトクロミック化合物を、水または親水性ポリマー水溶液と混合することによって、調製することができる。必要があれば分散物粒子のサイズを更に微細にするために、下記のような分散機を用いても良い。

【0024】本発明を実施するために使用する分散機としては、大きな剪断力を有する高速攪拌型分散機、高強度の超音波エネルギーを与える分散機などがある。具体的には、コロイドミル、ホモジナイザー、毛細管式乳化装置、液体サイレン、電磁歪式超音波発生機、ボールマン笛を有する乳化装置などがある。本発明で使用するのに好ましい高速攪拌型分散機は、ディゾルバー、ポリトロロン、ホモミキサー、ホモブレンダー、ケディミル、ジェットアジターなど、分散作用する要素が液中で高速回転(500~20000rpm)するタイプの分散機である。本発明で使用する高速攪拌型分散機は、ディゾルバーないしは高速インペラー分散機とも呼ばれ、特開昭55-129136号にも記載されているように、高速で回転する軸に鋸歯状のブレードを交互に上下方向に折り曲げたインペラーを装着して成るも好ましい一例である。

【0025】本発明に従ってフォトクロミック化合物の乳化分散物を調製する際には、種々のプロセスに従うことができる。フォトクロミック化合物を有機溶媒に溶解するときは、上記の高沸点有機物質、水非混和性低沸点有機溶媒または水混和性有機溶媒の中から任意に選択された一種、又は二種以上の任意の複数成分混合物に溶解

し、次いで親水性ポリマーの存在下で、水中又は親水性ポリマー水溶液中に乳化分散せしめる。フォトクロミック化合物含む油性液と、水性液との混合方法としては、攪拌下に水性液中に油性液を加えるいわゆる順混合方法でも、その逆の逆混合方法でもよいが、とりわけ逆混合方法のうちの一種である転相法が、より微細な水性分散物を与える点で好ましい。

【0026】本発明においては、フォトクロミック化合物を水中又は親水性ポリマー水溶液中のいずれにおいても安定に分散することができるが、親水性ポリマー水溶液中に分散することが好ましい。水中に分散する場合には、分散後塗布時に親水性ポリマー水溶液を添加することが好ましい。本発明で用いる該親水性ポリマーとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性ポリマーも用いることができる。例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0027】ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンを用いてもよく、ゼラチン加水分解物、ゼラチン酵素分散物も用いることができる。ゼラチン誘導体としては、ゼラチンに例えば酸ハライド、酸無水物、イソシアナート類、プロモ酢酸、アルカンサルトン類、ビニルスルホンアミド類、マレインイミド化合物類、ポリアルキレンオキシド類、エポキシ化合物類等種々の化合物を反応させて得られるものが用いられる。上記親水性ポリマーは、好ましくは350nm、より好ましくは320nmより長波に吸収を有しないポリマーが有用である。

【0028】上記のようにして調製した乳化分散物は、通常そのオイルドロプレットと親水性ポリマーの屈折率は異なっており、その結果としてヘイズが発生する。そこで、上記分散液中に重合体ラテックスを添加し、該オイルドロプレットと合一させてその屈折率を該親水性ポリマーのそれに一致させることによってヘイズを抑制することができる。上記方法に用いる重合体ラテックスの選び方について述べる。まず、(1)該親水性ポリマーの屈折率( $n_1$ )を測定又は文献値を調べる。(2)フォトクロミック化合物、高沸点溶媒、着色又は消色促進剤などよりなるオイルドロプレットの屈折率( $n_2$ )をアッペの屈折計にて測定する。(3) $n_1 > n_2$ の場合、 $n_1$ より大きな屈折率( $n_3$ )を有する重合体ラテックスを、又、 $n_1 < n_2$ の場合、 $n_1$ より小さな屈折

率 ( $n_3$ ) を有する重合体ラテックスを選ぶ。このとき重合体ラテックスを構成するポリマーは (2) の高沸点溶媒又は、及び低沸点の補助溶媒と親和性のある組成のものが好ましい。該重合体ラテックスの屈折率  $n_3$  は、実測値がない場合には、該重合体ラテックスを構成するモノマーの屈折率とそのモノマーの分率より計算したものをを用いる。

【0029】本発明に用いることができる重合体ラテックスを構成する重合体としては、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、クロトン酸エステル、ビニルエステル、マレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステル、イタコン酸ジエステル、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエーテル類、スチレン類等が挙げられる。

【0030】これらの単量体について更に具体例を示すと、アクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 $n$ -プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、アセトキシエチルアクリレート、フェニルアクリレート、2-メトキシアクリレート、2-エトキシアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレート等が挙げられる。メタクリル酸エステルとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 $n$ -プロピルメタクリレート、 $n$ -ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート等が挙げられる。クロトン酸エステルとしては、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル等が挙げられる。ビニルエステルとしては、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルメトキシアセテート、安息香酸ビニル等が挙げられる。マレイン酸ジエステルとしては、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル等が挙げられる。フマル酸ジエステルとしては、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル等が挙げられる。イタコン酸ジエステルとしては、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル等が挙げられる。

【0031】アクリルアミド類としては、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、プロピルアクリルアミド、 $n$ -ブチルアクリルアミド、tert-ブチルアクリルアミド、シクロヘキシルアクリルアミド、2-メトキシエチルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、フェニルアクリルアミド等が挙げられる。メタクリルアミド類としては、メチルメタクリルアミド、エチルメタクリルアミド、 $n$ -ブチルメタクリルアミド、tert-ブチルメタクリルアミド、2-メトキシメタクリルアミド、ジメチル

メタクリルアミド、ジエチルメタクリルアミド等が挙げられる。ビニルエーテル類としては、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル等が挙げられる。スチレン類としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン、ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、ビニル安息香酸メチルエステル、2-メチルスチレン等が挙げられる。

【0032】これらの単量体により構成される重合体は、カーリングの観点から、ガラス転移点が40℃以下が好ましい。特にガラス転移点20℃以下の重合体の重合体ラテックスが好ましい。該重合体は単独重合体でも共重合体でもよい。好ましくは、アクリル酸エステル類、アクリル酸エステル類とメタクリル酸エステル類との共重合体、及びアクリル酸エステル類とアクリル酸又はメタクリル酸との共重合体である。

【0033】エチレン系不飽和固体単量体のフリーラジカル重合は、化学的開始剤の熱分解又は酸化性化合物における還元剤の作用(レドックス開始剤)又は物理的作用、例えば紫外線または他の高エネルギー輻射、高周波等により形成されるフリーラジカル単量体分子に付加することによって開始される。

【0034】主な化学開始剤としては、パーサルフェート(アンモニウム及びカリウムパーサルフェート)、過酸化水素、4,4'-アゾビス(4-シアノバレリアン酸)等(これらは水溶性である)、アゾイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、クロロベンゾイルパーオキシド及び他の化合物(これらは水に不溶性である)がある。普通のレドックス開始剤には過酸化水素-鉄(II)塩、過硫酸カリ-重硫酸カリウム、セリウム塩アルコール等がある。開始剤の例及びその作用は、F. A. Bovey 著「Emulsion Polymerization」Interscience Publishers Inc. New York発行1955年第59〜第93頁に記載されている。

【0035】乳化剤としては、界面活性をもつ化合物が用いられ、好ましくは石けん、スルホネート及びサルフェート、カチオン化合物、両性化合物及び高分子保護コロイドが挙げられる。これらの群の例およびこれらの作用は、Belgische Chemische Industrie 第28巻第16〜第20頁(1963年)に記載されている。

【0036】本発明に用いることができる重合体ラテックスの具体例を以下に記載するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0037】

【化15】

(L-1)



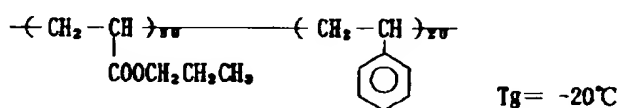
(L-2)



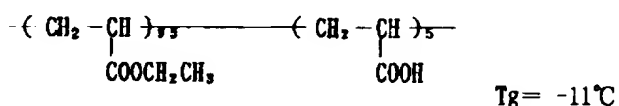
(L-3)



(L-4)



(L-5)



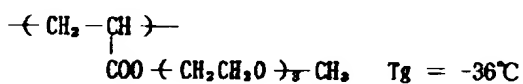
(L-6)



(L-7)

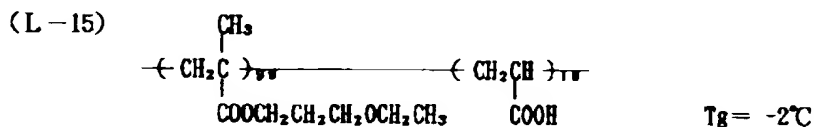
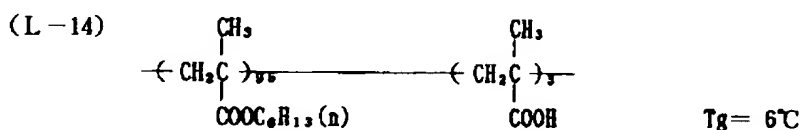
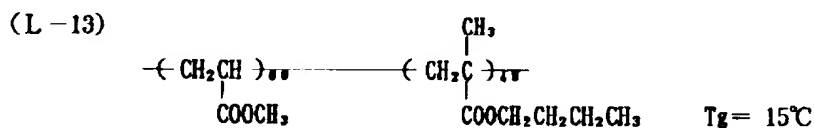
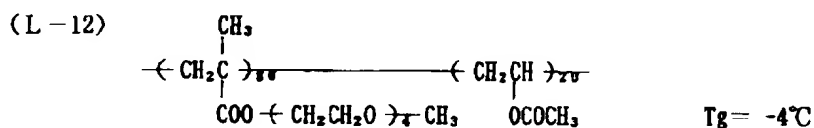
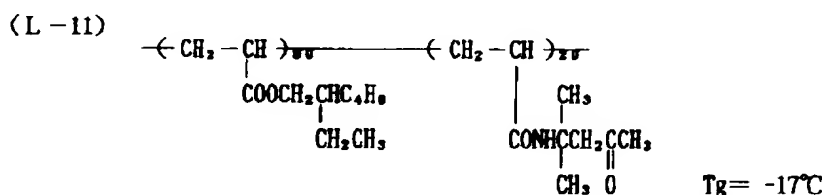
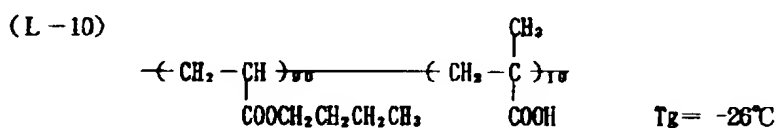
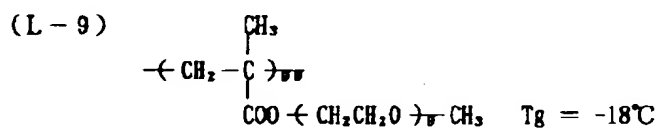


(L-8)



【0038】

\* \* 【化16】



(共重合比率はモル%を表す)

【0039】本発明に用いる該重合体ラテックスの添加量は該オールドロアプレットの1〜500重量%、好ましくは10〜200重量%、特に好ましくは50〜150重量%である。添加量の最適量は用いる重合体ラテックスの屈折率 $n_3$ によって異なるが、最適添加量をオールドロアプレットと同量として計算すると、 $(n_2 + n_3) \times 0.5 = n_1$ となるような $n_3$ を屈折率とする重合体ラテックスを選ぶとヘイズは最小となる。実際にはそのようにして選んだ重合体ラテックスの添加量を100重量%前後で何点か振って、最もヘイズが低くなるような添加量を選ぶと良い。

【0040】更に、本発明のフォトクロミック化合物の\*50

40 \* 分散物又は／及び重合体ラテックスと合一した微粒子の分散を安定にするために、末端を疎水性基で変性したビニルアルコールとビニルエステルのランダム又はブロック共重合体又はこれらのマレイン酸又はイタコン酸等の酸モノマー変性体を上記親水性ポリマーと併用することは好ましい。具体例としては特願平6-210734号明細書に記載の化合物を用いることができる。

【0041】本発明のフォトリソミック化合物の乳化分散時に、各種の添加剤、例えば酸化防止剤、着色促進剤、消色促進剤或いは還元剤を含有させることができる。

【0042】該着色促進剤としては特願平8-2232

8号明細書の20~23頁に記載のアセタール基あるいはケタール基を有する化合物を挙げることができる。又該着色促進剤としては特願平7-112604号明細書に記載のサリチル酸亜鉛類を挙げることができる。

【0043】本発明のフォトクロミック化合物を乳化分散物として含有する感光層は異なる色に発色する2層以上の層より構成することもできる。

【0044】これらの塗布層の上(最外層)に、保護層を設けることは有用である。保護層に用いる素材としては、親水性ポリマー及び疎水性ポリマー或いは重合体ラテックス等を用いることができる。該親水性ポリマー及び重合体ラテックスとしては、前述の分散媒体としての親水性ポリマー及び重合体ラテックスを用いることができる。疎水性ポリマーとしては、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、塩化ビニル樹脂、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、ポリエステル樹脂、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、ポリカーボネート樹脂、スチレン-無水マレイミド共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリオレフィン、ポリイミド等を挙げることができる。又、シランカップリング剤等の有機物質、ω-トリコサン酸、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド及びステアリン酸メチルなどのラングミュアー-プロジェクト法(LB法)により形成される果積膜も用いることができる。該保護層に用いる素材は、好ましくは350nm、より好ましくは320nmより長波に吸収を有しないものが有用である。

【0045】本発明のフォトクロミック化合物を含む感光層の厚さは、目的にもよるが、50μ以下程度、特に20μ以下であることが望ましく、2~6層に積層されていてもよい。該保護層の塗布膜の厚さは、10μm以下、特に5μm以下が望ましい。

【0046】本発明に用いる透明支持体としては、合成高分子(フィルム)、ガラス等が挙げられる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、セルロース類(例えばトリアセチルセルロース)等が挙げられる。これらは、単独で用いることもできるし、ポリエチレン等の合成高分子で片面または両面をラミネートされた支持体として用いることもできる。これらの支持体の表面に親水性バインダーとアルミナゾルや酸化スズのような半導体性金属酸化物その他の帯電防止剤を塗布してもよい。

【0047】次に本発明の有用な用途について説明する。一般にレンズ付きフィルム、安価な小型簡易型カメラにおいては自動露光調整機能を有さないため、高感度フィルムを用いると、晴天時、屋外での撮影では露光オーバーとなる傾向がある。一方、本発明の調光材料は特

にUV光に感じて着色し、その着色濃度はUV光強度に比例する。太陽光にはUV光が含まれているので、本発明の調光フィルターは太陽光の強さに応じて着色する。そこで、この特徴を簡易型カメラの自動露光調整用フィルターとして利用できる。又、サングラス用のフィルターとしても有用である。

【0048】

【実施例】以下に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0049】実施例1

フォトクロミックな調光フィルター101の作製(比較例)

フォトクロミック化合物(B-1)、(Y-1)及び(Y-2)を各々0.04、0.04及び0.02gを高沸点有機溶媒(1)の0.1gと酢酸エチル0.5mlに溶解し、これを14%ゼラチン水溶液2gに添加し、更に分散剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ソーダの5%水溶液0.2mlを加えて、マイクロホモジナイザーにて20,000rpmの回転数で乳化分散した。上記乳化物Aに更に水3ml、14%ゼラチン水溶液2gを加えて、ポリエチレンテレフタレートフィルム上にウェット膜厚60μmとなるように塗設した。10%ゼラチン水溶液100gに、フッ素系界面活性剤サーフロンS131(DIC製)を2ml添加して保護層塗布液を調製し、ウェット膜厚15μmとなるように塗設して調光フィルター101を作製した。

【0050】この調光フィルター101のヘイズをヘイズメーターで測定すると、0.28%であった。このヘイズを低減するために重合体ラテックスの添加を以下のように行った。ゼラチンの屈折率は文献値によると約1.53である。次にフォトクロミック化合物(B-1)、(Y-1)及び(Y-2)を各々0.04、0.04及び0.02gを高沸点有機溶媒(1)の0.1gと酢酸エチル0.5mlに溶解し、約70℃にて30分間加熱して酢酸エチルを蒸発させた後、アッペの屈折計にて屈折率を測定したところ、1.58であった。そこで屈折率がゼラチンの1.53より小さい重合体ラテックスとしてエチルアクリレート/メチルメタアクリレート=60/40よりなる共重合体よりなるラテックス(1)を選んだ。このラテックスの屈折率は計算値で1.48である。

【0051】フォトクロミックな調光フィルター102の作製(本発明)

上記調光フィルム101の作製において、乳化物Aに更に水3ml、14%ゼラチン水溶液2gを加えた後、上記重合体ラテックス(1)を固形分で0.45g相当添加し、約1時間攪拌した。そして、ポリエチレンテレフタレートフィルム上にウェット膜厚60μmとなるように塗設した。その上に、上記調光フィルター101と同様に保護層を塗設して調光フィルター102を作製した。

【0052】フォトクロミックな調光フィルター103

の作製（本発明）

上記調光フィルム102の作製において、上記重合体ラテックス（1）を固形分で0.1g相当添加する以外同様にして、調光フィルム103を作製した。

【0053】フォトクロミックな調光フィルター104の作製（比較例）

上記調光フィルム102の作製において、上記重合体ラテックス（1）の代わりに、屈折率がゼラチンの1.53より大きいエチルアクリレート/スチレン=20/80よりなる共重合体ラテックス（2）（屈折率=1.57：計算値）を用いる以外同様にして調光フィルター104を作製した。

【0054】フォトクロミックな調光フィルター105の作製（比較例）

上記調光フィルム103の作製において、上記重合体ラテックス（1）の代わりに、屈折率がゼラチンの1.53より大きい重合体ラテックス（2）を用いる以外同様にして調光フィルター105を作製した。

【0055】このようにして作製した調光フィルター1\*

表1

サンプル番号	屈 折 率				ヘイズ度(%)
	バインダー	油滴	ラテックス	油滴+ラテックス	
101 (比較例)	1.53	1.58			2.8
102 (本発明)	1.53	1.58	1.48	1.52	0.6
103 (本発明)	1.53	1.58	1.48	1.56	1.7
104 (比較例)	1.53	1.58	1.57	1.57	3.5
105 (比較例)	1.53	1.58	1.57	1.58	2.9
透明支持体 (PET)					0.6

【0060】実施例2

フォトクロミックな調光フィルター201の作製（比較例）

フォトクロミック化合物（B-1）、（Y-1）及び（Y-2）を各々0.04、0.04及び0.02gを高沸点有機溶媒（2）の0.1gと酢酸エチル0.5mlに溶解し、これを14%ゼラチン水溶液2gに添加し、更に分散剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ソーダの5%水溶液0.2mlを加えて、ミクロホモジナイザーにて20,000rpmの回転数で乳化分散した。上記乳化物Bに更に水3ml、14%ゼラチン水溶液2gを加えて、ポリエチレンテレフタレートフィルム上にウェット膜厚60μmとなるように塗設した。10%ゼラチン水溶液100gに、フッ素系界面活性剤サーフロンS131（DIC製）を2ml添加して保護層塗布液を調製し、ウェット膜厚15μmとなるように塗設して調光フィルター201を作製した。

【0061】この調光フィルター201のヘイズをヘイズメーターで測定すると、0.33%であった。このヘイズを低減するために重合体ラテックスの添加を以下の※50

\*01~105に太陽光を照射すると、やや黄色味がかつたグレーに着色した。さらにこの調光フィルターのヘイズをヘイズメーターで測定し、その結果を表-1に示した。

【0056】尚、本実施例にて調製した乳化物及びラテックスの平均粒径はレーザー光散乱法による測定を行ったところ、いずれも約0.2ミクロンであった。

【0057】表-1の結果から明らかなように、オイルドロブレットと重合体ラテックスを合一させてその屈折率をバインダーである親水性ポリマーの屈折率に合わせるによりヘイズ度を透明ベース（ポリエチレンテレフタレート）同等まで低下させることができることが分かる。

【0058】

【化17】

高沸点有機溶媒(2)  $(C_8H_{19})_3P=O$

【0059】

【表1】

※うに行った。ゼラチンの屈折率は文献値によると約1.53である。次にフォトクロミック化合物（B-1）、（Y-1）及び（Y-2）を各々0.04、0.04及び0.02gを高沸点有機溶媒（2）の0.1gと酢酸エチル0.5mlに溶解し、約70℃にて30分間加熱して酢酸エチルを蒸発させた後、アッペの屈折計にて屈折率を測定したところ、1.48であった。そこで屈折率がゼラチンの1.53より大きい重合体ラテックス（2）を選んだ。このラテックスの屈折率は計算値で1.57である。

【0062】フォトクロミックな調光フィルター202の作製（本発明）

上記調光フィルム201の作製において、乳化物Bに更に水3ml、14%ゼラチン水溶液2gを加えた後、上記重合体ラテックス（2）を固形分で0.45g相当添加し、約1時間攪拌した。そして、ポリエチレンテレフタレートフィルム上にウェット膜厚60μmとなるように塗設した。その上に、上記調光フィルター101と同様に保護層を塗設して調光フィルター202を作製した。

【0063】フォトクロミックな調光フィルター203の作製（本発明）

上記調光フィルム202の作製において、上記重合体ラテックス(1)を固形分で0.1g相当添加する以外同様にして、調光フィルム203を作製した。

【0064】フォトクロミックな調光フィルター204の作製(比較例)

上記調光フィルム202の作製において、上記重合体ラテックス(1)の代わりに、屈折率がゼラチンの1.53より小さい重合体ラテックス(1)(屈折率=1.48:計算値)を用いる以外同様にして調光フィルター204を作製した。

【0065】このようにして作製した調光フィルター201~204に太陽光を照射すると、やや黄色味がかつ\*

\*たグレーに着色した。さらにこの調光フィルターのヘイズをヘイズメーターで測定し、その結果を表-2に示した。この結果から明らかなように、オイルドロブレットと重合体ラテックスを合一させてその屈折率をバインダーである親水性ポリマーの屈折率に合わせることでヘイズ度を透明ベース(ポリエチレンテレフタレート)同等まで低下させることができることが分かる。

【0066】

【化18】

10 高沸点有機溶剤(2) ( $C_6H_{13}$  → P=0

【0067】

【表2】

表2

サンプル番号	屈 折 率				ヘイズ度(%) 調光フィルター
	ポリマー	油滴	ラテックス	油滴+ラテックス	
201(比較例)	1.53	1.48			3.5
202(本発明)	1.53	1.48	1.57	1.52	0.7
203(本発明)	1.53	1.48	1.57	1.49	1.9
204(比較例)	1.53	1.48	1.48	1.48	3.9
透明支持体(PET)					0.6

【0068】

【発明の効果】フォトクロミック化合物、着色促進剤等を親水性ポリマー中に乳化分散させた分散液中に重合体ラテックスを添加し、攪拌することによって、フォトクロミック化合物、着色促進剤及び高沸点有機溶媒等を含むオイルドロブレットと重合体ラテックスを合一させる。この時、重合体ラテックスの屈折率を適宜選択する※

※ことによって、その合一した微粒子の屈折率をバインダーである親水性ポリマーの屈折率に合わせることでヘイズ度を大きく低減できる。このようにヘイズの低減された調光材料は安価な簡易カメラ及びレンズ付きフィルムの自動露光調整機能を有した調光材料として有用である。またサングラス等光学用品、機器の調光材料としても有用である。

**WEST****End of Result Set**

Generate Collection

Print

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

Jan 27, 1998

DERWENT-ACC-NO: 1998-154180  
DERWENT-WEEK: 199814  
COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photochromic photosensitive materials - comprises hydrophilic polymer layer containing emulsified dispersion of photochromic compound and polymer latex

PATENT-ASSIGNEE: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF)

PRIORITY-DATA: 1996JP-0182550 (July 11, 1996)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 10025471 A	January 27, 1998		023	C09K009/02

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 10025471A	July 11, 1996	1996JP-0182550	

INT-CL (IPC): C09 K 9/02; G02 F 1/17; G03 C 1/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10025471A

## BASIC-ABSTRACT:

A photosensitive material comprises a transparent support carrying a hydrophilic polymer layer containing an emulsified dispersion of a compound with photochromism and a polymer latex.

USE - The photochromic photosensitive materials are useful for light-controlling, display, colouration and recording purposes, especially as light-controlling materials for simplified cameras, films attached with lenses, optical instruments such as sunglasses and other equipment.

ADVANTAGE - The photochromic photosensitive materials have high colouring and colour-disappearing speeds and a low haze.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10025471A

## EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A89 G06 L03 P81 P83 V07  
CPI-CODES: A12-L02A; A12-L03; G04-A01; L03-D01D; L03-G05C;  
EPI-CODES: V07-K;



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Sensitive material characterized by making the hydrophilic polymer layer containing the emulsification distribution object and polymer latex of the compound which has a photochromic property at least on a transparent base material \*\*\*\*.

[Claim 2] Sensitive material with which the oil DOROPU let of this emulsification distribution object is characterized by existing in a hydrophilic polymer layer after sinking in or both have done dissolution coalescence at the polymer latex in a claim 1.

[Claim 3] Sensitive material characterized by making it the refractive index of the particle in the state where the oil DOROPU let and polymer latex of this emulsification distribution object sank in or united [ dissolution ] turn into less than \*\*0.05 refractive indexes of this hydrophilic polymer in a claim 2.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the sensitive material for various kinds of modulated light using the photochromic compound, a display, coloring, and record, especially the modulated light material painted on the transparent base.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, a photochromic compound attracts attention as optical recording, a display, or a modulated light material, and development of the fulgide compound which colors in a blue system, red, or yellow, an in DORINOSUPIRO pyran compound, a thio in DORINOSUPIRO pyran compound, or a SUPIRO pyran compound is tried. These compounds are Photochromism and Molecule, and Systems (Ed by H. Durr, H. Bouas-Laurent Elsevier, and New York 1989) It \*\*\*\*, etc. -- Or publication number 5-273692, \*\* 3-252453, \*\* 3-133988, \*\* 3-11075, \*\* 2-69471, \*\* 2-42084, \*\* 1-52783, \*\* 3-12118, \*\* 3-252493, JP.63-66178.A -- said -- 61-263935 -- said -- 61-267578 -- said -- 58-113203 and JP.45-28892.B -- said -- 49-48631 -- said -- 48-23787 -- said -- 55-36284 or Europe patent 401958A2 U.S. JP.4980089.B East Germany JP.0153.B -690 -- said -- 1563-72 etc. -- it is indicated by an official report or the specification and the application possibility to various uses is described

[0003] Fabricating in the shape of a film and a solid object, or carrying out heating fusion with a hydrophobic polymer, dissolving by the organic solvent with a hydrophobic polymer, painting various kinds of photochromic compounds of these on a base, and using for various uses is proposed as indicated by these. When using especially as a modulated light material among these uses, it responds to the quantity of light (UV quantity of light) irradiated by this material, and colors or decolorizes immediately, and Hayes is not in this material and a transparent thing is desired. However, since coloring and the decolorization reaction of this photochromic compound were accompanied by structural change of this photochromic compound, they had the trouble that the coloring and/or decolorization speed were very slow, in the state where it was fixed in the hydrophobic polymer as mentioned above. Then, in order to solve this, artificers need to set to the method of dissolving (1) photochromic compound in a high boiling point organic solvent, carrying out emulsification distribution into hydrophilic polymer as a usage, and supporting on a base, (2), and (1). How to dissolve a photochromic compound into this, using the compound containing the bases (for example, a ketal machine, an acetal machine, etc.) which promote coloring and/or decolorization as a high boiling point organic solvent, carry out emulsification distribution into hydrophilic polymer, and support on a base. In (3) and (1), the method of dissolving into a high boiling point organic solvent, carrying out emulsification distribution into hydrophilic polymer, and supporting on a base the compound containing the bases (for example, a ketal machine, an acetal machine, etc.) which promote coloring and or decolorization with a photochromic compound, etc. has been developed. On the other hand, even if it assembles the system of the photochromic compound which excelled [ methods 'above ] in coloring and or decolorization, coloring and or a decolorization accelerator, a high boiling point organic solvent, and hydrophilic polymer although it is a well-known fact that it is effective to make in agreement the refractive index of the oil DOROPU let and hydrophilic polymer in order to obtain the painting film of the low emulsification distribution object of the degree of Hayes, the refractive index of the oil DOROPU let containing a photochromic compound and hydrophilic polymer is not necessarily in agreement. If the difference of both refractive index is large, the degree of Hayes of a painting film will become not desirable for becoming high and using as a photochromic sensitive material, especially a modulated light material.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is sensitive material with the photochromic property that coloring and or decolorization speed are quick, and is offering the low sensitive material of Hayes. It is modulated light material with the photochromic property that especially coloring and or decolorization speed are quick, and is offering the low modulated light material of Hayes.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention persons -- the result of wholeheartedly research -- the purpose of this invention -- (1) -- on a transparent base material In the sensitive material characterized by making the hydrophilic polymer layer containing the emulsification distribution object and polymer latex of the compound which has a photochromic property at least \*\*\*\*, (2), and (1) In the sensitive material with which the oil DOROPU let of this emulsification distribution object is characterized by existing in a hydrophilic polymer layer after sinking in or both have done dissolution coalescence at a

polymer latex, (3), and (1) Therefore, it was attained by the sensitive material characterized by making it the refractive index of the particle in the state where the oil DOROPU let and polymer latex of this emulsification distribution object sank in or united [ dissolution ] turn into less than  $^{**}0.05$  refractive indexes of this hydrophilic polymer.

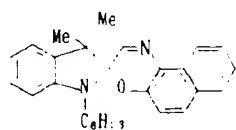
[0006]

[Embodiments of the Invention] As a photochromic compound used for this invention, the SUPIRO pyran compound of a publication, an in DORINOSUPIRO pyran compound, a fulgide compound, a pyran compound, a SUPIRO oxazine compound, a SUPIRO naphth oxazine compound, a SUPIRO phenan SUROOKI sardine compound, a diaryl ethene compound, chromene compounds and these thio objects, a stilbene derivative, an azo compound, etc. are preferably used for \*\*\*\*, an above-mentioned patent public presentation official report, an above-mentioned patent specification, etc. Specifically, the following compound is used. In addition, an ethyl group and Bu show a butyl and, as for the inside of a formula, and Me, a methyl group and Et show an acetyl group, as for Ac.

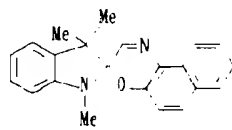
[0007]

[Formula 1]

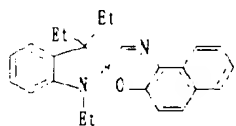
B - 1



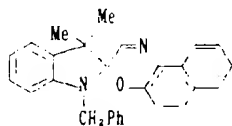
B - 2



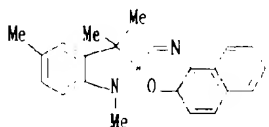
B - 3



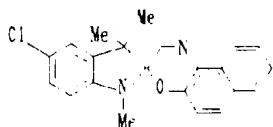
B - 4



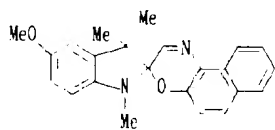
B - 5



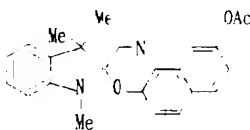
B - 6



B - 7



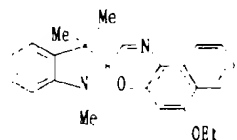
B - 8



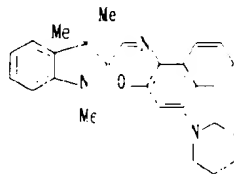
[0008]

[Formula 2]

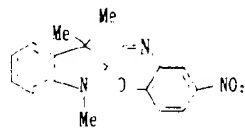
B-9



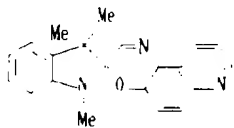
B-10



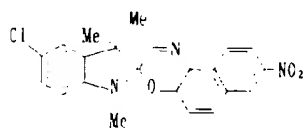
B-11



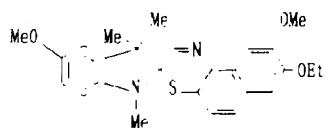
B-12



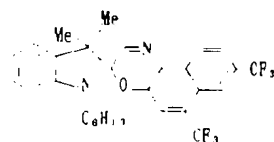
B-13



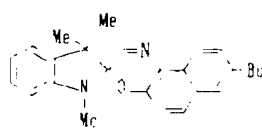
B-14



B-15



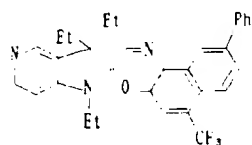
B-16



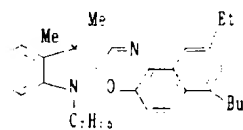
[0009]

[Formula 3]

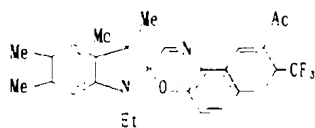
B-17



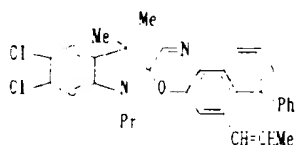
B-18



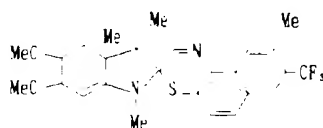
B-19



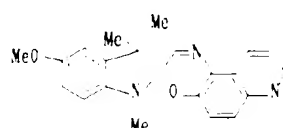
B-20



B-21



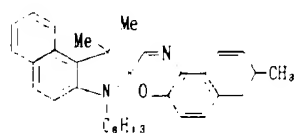
B-22



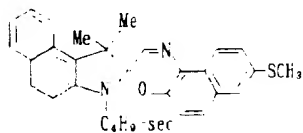
[0010]

[Formula 4]

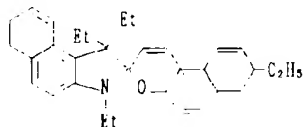
C - 1



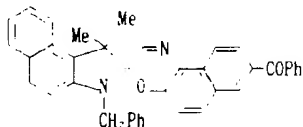
C - 2



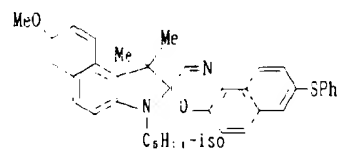
C - 3



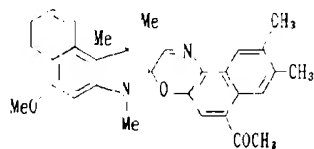
C - 4



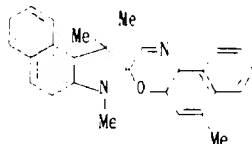
C - 5



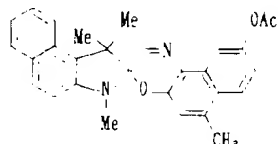
C - 6



C - 7



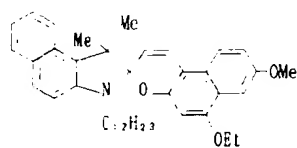
C - 8



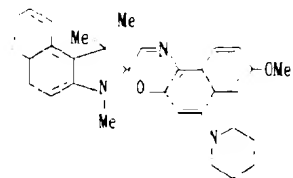
[0011]

[Formula 5]

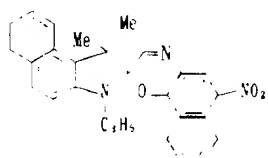
C-9



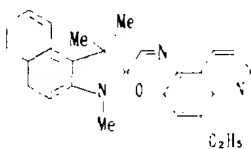
C-10



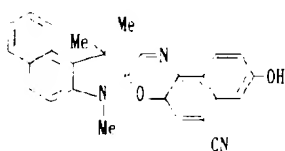
C-11



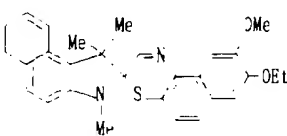
C-12



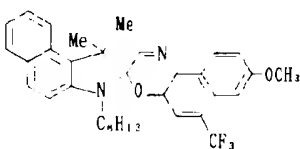
C-13



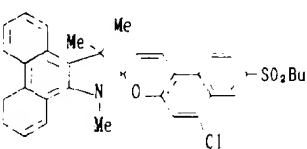
C-14



C-15



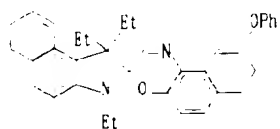
C-16



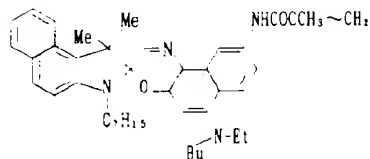
[0012]

[Formula 6]

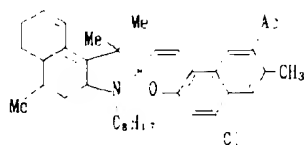
C - 1 7



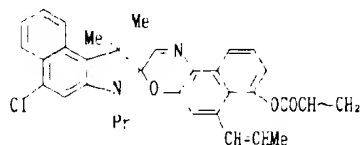
C - 1 8



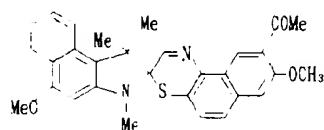
C - 1 9



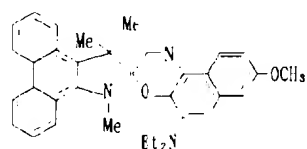
C - 2 0



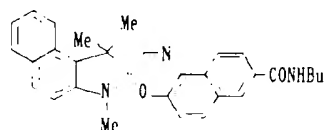
C - 2 1



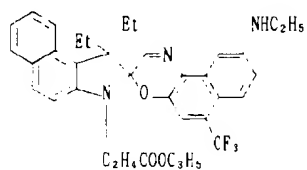
C - 2 2



C - 2 3



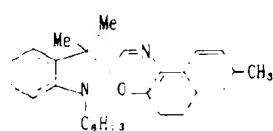
C - 2 4



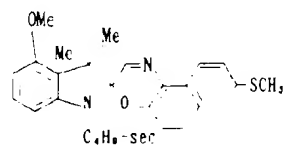
[0013]

[Formula 7]

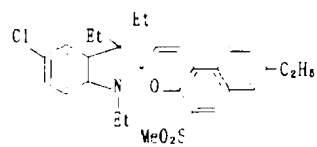
D - 1



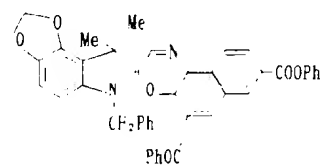
D - 2



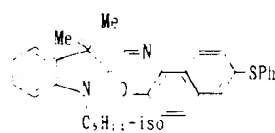
D - 3



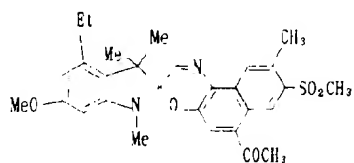
D - 4



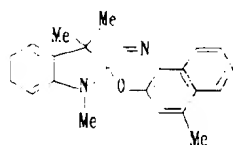
D - 5



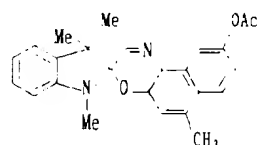
D - 6



D - 7



D - 8

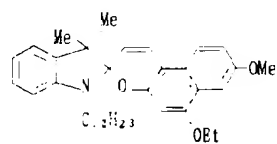


[0014]

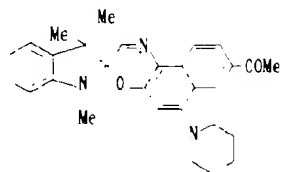
[Formula 8]



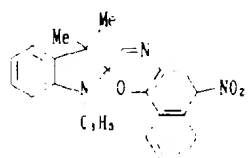
D-9



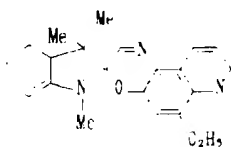
D-10



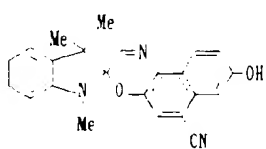
D-11



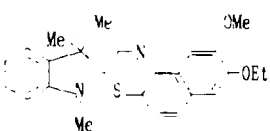
D-12



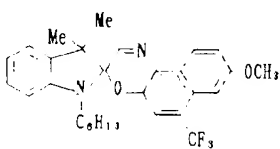
D-13



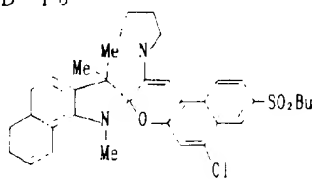
D-14



D-15



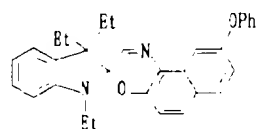
D-16



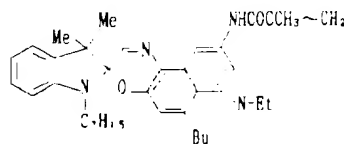
[0015]

[Formula 9]

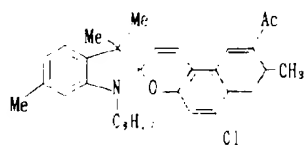
D-17



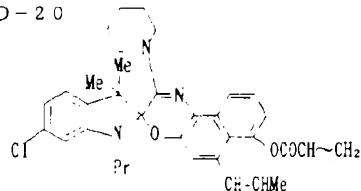
D-18



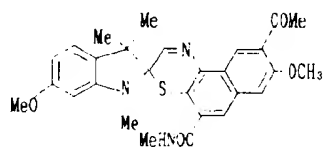
D-19



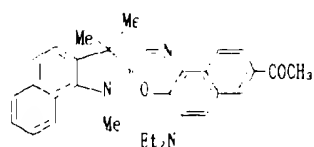
D-20



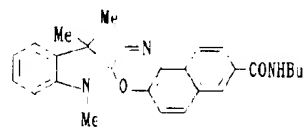
D-21



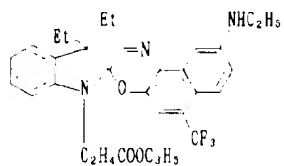
D-22



D-23



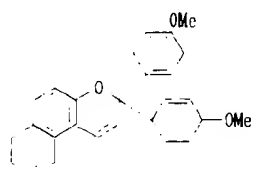
D-24



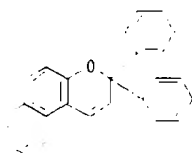
[0016]

[Formula 10]

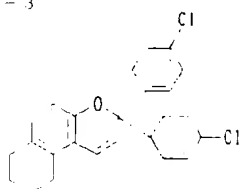
Y-1



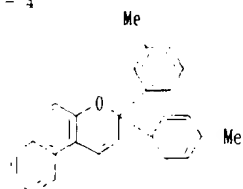
Y-2



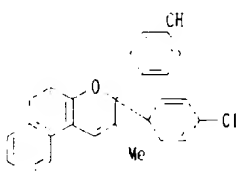
Y-3



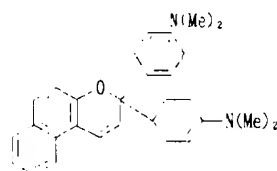
Y-4



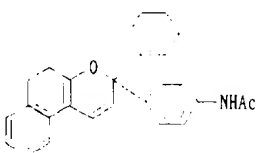
Y-5



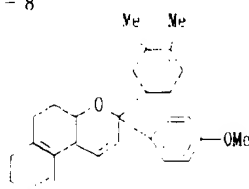
Y-6



Y-7



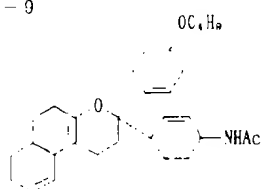
Y-8



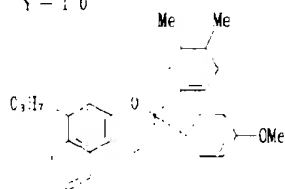
[0017]

[Formula 11]

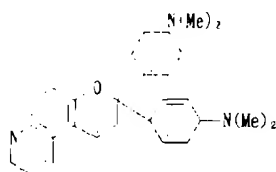
Y-9



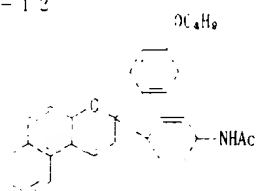
Y-10



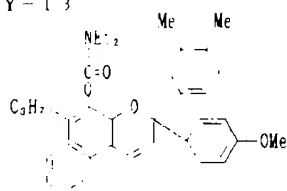
Y-11



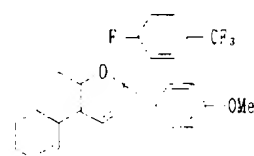
Y-12



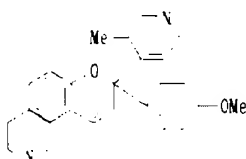
Y-13



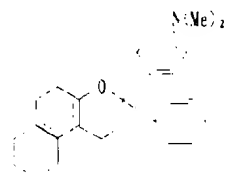
Y-14



Y-15



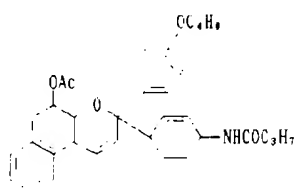
Y-16



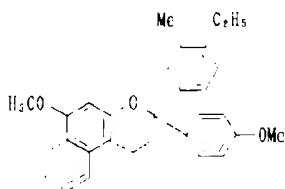
[0018]

[Formula 12]

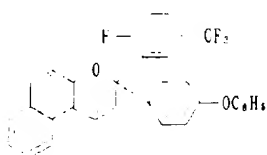
Y-17



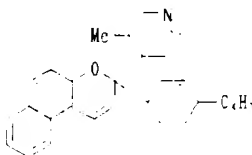
Y-18



Y-19



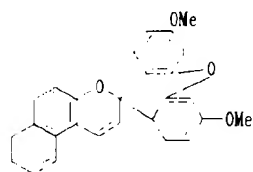
Y-20



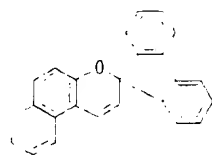
[0019]

[Formula 13]

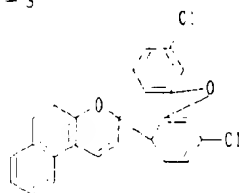
Z-1



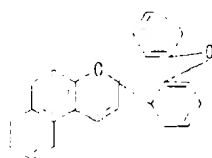
Z-2



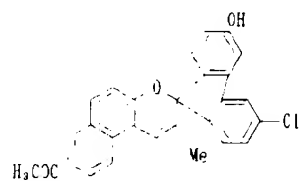
Z-3



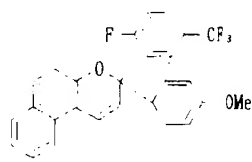
Z-4



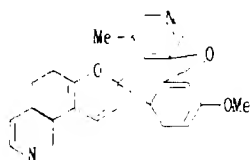
Z-5



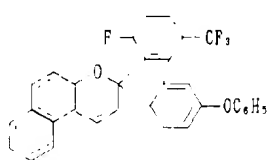
Z-6



Z-7



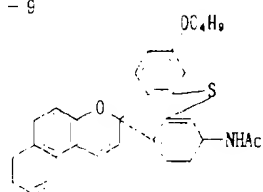
Z-8



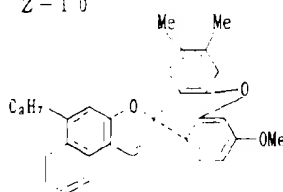
[0020]

[Formula 14]

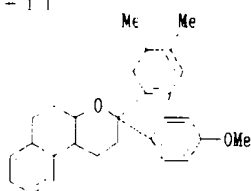
Z-9



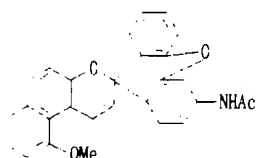
Z-10



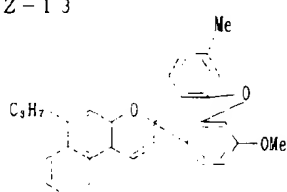
Z-11



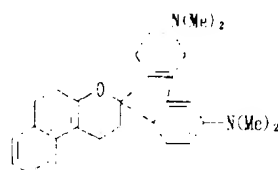
Z-12



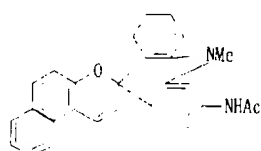
Z-13



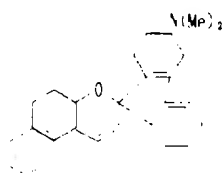
Z-14



Z-15



Z-16



[0021] As a high boiling point organic solvent dissolved in case emulsification distribution of this photochromic compound of this invention is carried out, it is insoluble as a matter of fact in water, and a thing with a boiling point of 190 degrees C or more is desirable at an ordinary pressure, as this kind of organic substance -- carboxylates, phosphoric ester, carboxylic-acid amides, ether, phenols, aniline, substitution hydrocarbons, and an interface -- it can choose from inactive canal nature organic polymers etc. When the concrete example is given, phthalic-acid di-n-butyl, a phthalic acid diisooctyl ester, A dicyclohexyl phthalate, phthalic-acid dimethoxy ethyl, adipic-acid di-n-butyl, An AZEREN acid G soak chill, citric-acid tree n-butyl, lauric-acid butyl, Sebacic-acid di-n-butyl, phosphoric-acid tricyclohexyl, phosphoric-acid tree n-butyl, Phosphoric-acid TORII soak chill, N, and N-diethyl capryl lactam acid-amide, N, and N-dimethyl palmitic-acid amide, An n-butyl-(m-pentadecyl) phenyl ether, an ethyl-(2, 4-G tert-butyl) phenyl ether, 2, a 5-G tert-p tert amylphenol, a 2-n-butoxy-5-tert-octyl aniline, Chloroparaffin, poly (methyl methacrylate), poly (ethyl methacrylate), There are poly (ethyl acrylate), poly (cyclohexyl methacrylate), poly (N-tert-butyl acrylamide), poly (N-tert-octyl acrylamide), etc.

[0022] In this invention, in order to dissolve a photochromic compound, you may use the low boiling point organic solvent (it has the boiling point at 130 degrees C or less with one atmospheric pressure) with which it does not mix with the water other than the above-mentioned high boiling point organic substance, or a water miscibility organic solvent. As those organic solvents, propylene carbonate, methyl acetate, ethyl acetate, an isopropyl acetate, butyl acetate, ethyl propionic-acid ester, sec-butyl alcohol, a methyl ethyl ketone, 2-pentanone, 3-pentanone, a cyclohexanone, a dimethylformamide, and JIMETORUSU RUHOKISAIDO are mentioned as the example, for example. The desirable amount of the total used of the high boiling point and a low boiling point organic solvent is the amount of 0.1 to 100 times of the weight of the photochromic compound to distribute. Moreover, in carrying out emulsification distribution of this photochromic compound of this invention, like a world patent public presentation [ WO 93 No. 3420 ] publication, after increasing the quantity of and carrying out detailed distribution of the surfactant, the way rinsing removes a superfluous surfactant is also effective, the method that this auxiliary solvent or a surfactant is well-known -- being removable -- for example, U.S. Pat. No. 2322027 -- said -- No. 2801171 -- said -- No. 2946360 -- said -- No. 3396027 -- said -- No. 4233397 etc. is raised

[0023] Specifically as the distributed method of the photochromic compound of this invention, the photochromic compound maintained at the solution state by one of the following methods can be prepared by mixing with water or hydrophilic polymer solution. You may use the following dispersers, in order to make size of a distributed object particle still more detailed, if there is need.

[0024] There are a high-speed stirring type disperser which has big shearing force as a disperser used in order to carry out this invention, a disperser which gives the ultrasonic energy of high intensity, concrete -- a colloid mill, a homogenizer, vas-capillare formula emulsification equipment, a liquid siren, and electromagnetism -- there is emulsification equipment which has a distortion type ultrasonic wave generating machine and a poleman whistle. A high-speed stirring type disperser desirable although it is used by this invention is a disperser of types in which the important section which carries out a distributed operation carries out high-speed rotation (500 - 20000rpm) in liquid, such as a dissolver, the poly TRON, a homomixer, a gay blender, KEDIMIRU, and a jet agitator, the impeller which bent serrate PUREDO in the vertical direction by turns on the shaft which rotates at high speed as the high-speed stirring type disperser used by this invention was also called a dissolver or high-speed impeller disperser and it was indicated by JP.55-129136.A -- equipping -- also changing -- it is a desirable example.

[0025] Various processes can be followed in case the emulsification distribution object of a photochromic compound is prepared according to this invention. When dissolving a photochromic compound in an organic solvent, it dissolves in a kind chosen as arbitration from the above-mentioned high boiling point organic substance, the \*\*\*\* miscibility low boiling point organic solvent, or the water miscibility organic solvent, or two sorts or more of arbitrary two or more component mixture, and, subsequently to underwater or the inside of hydrophilic polymer solution, emulsification distribution is carried out under existence of hydrophilic polymer. Although the so-called order alligation which adds oily liquid to the bottom of stirring into aquosity liquid, or its reverse back-mixing method may be used as the mixed method of photochromic-compound \*\*\*\* oiliness liquid and aquosity liquid, the phase inversion method which is especially a kind of the back-mixing methods is desirable at the point of giving a more detailed aquosity distribution object.

[0026] In this invention, although a photochromic compound can be stably distributed also in any underwater or in hydrophilic polymer solution, distributing in hydrophilic polymer solution is desirable. When distributing underwater, it is desirable to add hydrophilic polymer solution at the time of an after [ distribution ] application. Although it is advantageous to use gelatin as this hydrophilic polymer used by this invention, the other hydrophilic polymer can also be used. For example, a gelatin derivative, the graft polymer of gelatin and other macromolecules, Protein, such as albumin and casein; A hydroxyethyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, \*\*\*\* cellulose, such as cellulose sulfates, a sodium alginate, Sugar derivatives, such as a starch derivative; Polyvinyl alcohol, a polyvinyl alcohol partial acetal, The synthetic hydrophilic-property polymeric material of single or the varieties like a copolymer, such as Polly N vinylpyrrolidone, a polyacrylic acid, a polymethacrylic acid, a polyacrylamide, a polyvinyl imidazole, and a polyvinyl pyrazole, can be used.

[0027] As gelatin, acid-treatment gelatin besides liming gelatin may be used, and a gelatin hydrolyzate and a gelatin enzyme distribution object can also be used. What various compounds, such as for example, acid halide, an acid anhydride, isocyanate, a bromoacetic acid, alkane ape tons, vinyl sulfonamides, maleimide compounds, polyalkylene oxides, and epoxy compounds, are made to react to gelatin, and is obtained as a gelatin derivative is used. The above-mentioned hydrophilic polymer has more preferably the polymer preferably more useful than 320nm which does not have absorption in a long wave 350nm.

[0028] Usually, the refractive indexes of the oil DOROPU let and hydrophilic polymer differ, and Hayes generates the emulsification distribution object prepared as mentioned above for them as the result. Then, a polymer latex can be added in the above-mentioned distributed liquid, and Hayes can be suppressed by making it united with this oil DOROPU let, and making the refractive index in agreement with it of this hydrophilic polymer. How to choose the polymer latex used for the above-mentioned method is described. First, measurement or a reference value is investigated for the refractive index ( $n_1$ ) of hydrophilic (1) this polymer. (2) Measure the refractive index ( $n_2$ ) of the oil DOROPU let which consists of a photochromic compound, a high boiling point solvent, coloring, or a decolorization accelerator in Abbe's refractometer. (3)  $n_1 > n_2$  a case --  $n_1$  the polymer latex which has a big refractive index ( $n_3$ ) -- moreover,  $n_1 < n_2$  a case --  $n_1$  The polymer latex which has a small refractive index ( $n_3$ ) is chosen. The polymer which constitutes a polymer latex at this time has the high boiling point solvent of (2) or and the auxiliary solvent of the low boiling point, and the desirable thing of affinitive composition. Refractive index  $n_3$  of this polymer latex When there is no actual measurement, what was calculated from the refractive index and the molar fraction of a monomer of the monomer which constitutes this polymer latex is used.

[0029] As a polymer which constitutes the polymer latex which can be used for this invention, an acrylic ester, a methacrylic ester, crotonic-acid ester, a vinyl ester, a maleic-acid diester, a fumaric-acid diester, an itaconic-acid diester, acrylamides, methacrylamide, vinyl ether, and styrene are mentioned, for example.

[0030] If an example is further shown about these monomers, as an acrylic ester, methyl acrylate, ethyl acrylate, n-propylacrylate, isopropyl acrylate, n-butyl acrylate, isobutyl acrylate, tert-butyl acrylate, hexyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, acetoxyl ethyl acrylate, phenyl acrylate, 2-methoxy acrylate, 2-ethoxy acrylate, 2-(2-methoxyethoxy) ethyl acrylate, etc. will be mentioned. As a methacrylic ester, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, n-propyl methacrylate, n-butyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-ethoxy ethyl methacrylate, etc. are mentioned. As crotonic-acid ester, crotonic-acid butyl, a crotonic-acid hexyl, etc. are mentioned. As a vinyl ester, vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl butyrate, vinyl methoxy acetate, a benzoic-acid vinyl, etc. are mentioned. As a maleic-acid diester, a diethyl maleate, a maleic-acid dimethyl, a dibutyl maleate, etc. are mentioned. As a fumaric-acid diester, a fumaric-acid diethyl, a fumaric-acid dimethyl, a fumaric-acid dibutyl, etc. are mentioned. As an itaconic-acid diester, an itaconic-acid diethyl, an itaconic-acid dimethyl, an itaconic-acid dibutyl, etc. are mentioned.

[0031] As acrylamides, an acrylamide, methylacrylamide, an ethyl acrylamide, a propyl acrylamide, n-butyl acrylamide, a tert-butyl acrylamide, a cyclohexyl acrylamide, 2-methoxy ethyl acrylamide, a dimethyl acrylamide, a diethyl acrylamide, a

phenyl acrylamide, etc. are mentioned. As methacrylamide, methyl methacrylamide, ethyl methacrylamide, n-butyl methacrylamide, tert-butyl methacrylamide, 2-methoxy methacrylamide, dimethyl methacrylamide, diethyl methacrylamide, etc. are mentioned. As vinyl ether, the methyl vinyl ether, a butyl vinyl ether, hexyl vinyl ether, methoxy ethyl vinyl ether, dimethylaminoethyl vinyl ether, etc. are mentioned. As styrene, styrene, a methyl styrene, dimethyl styrene, trimethyl styrene, ethyl styrene, isopropyl styrene, butyl styrene, a chloro methyl styrene, methoxy styrene, butoxy styrene, acetoxystyrene, chloro styrene, dichloro styrene, a bromostyrene, a vinyl benzoic-acid methyl ester, 2-methyl styrene, etc. are mentioned.

[0032] The viewpoint of curling to a glass transition point has [ the polymer constituted by these monomers ] desirable 40 degrees C or less. The polymer latex of the polymer of 20 degrees C or less of glass transition points is especially desirable. A homopolymer or a copolymer is sufficient as this polymer. Preferably, it is a copolymer with the copolymer of acrylic esters, acrylic esters, and methacrylic esters and acrylic esters and an acrylic acid, or a methacrylic acid.

[0033] The free radical polymerization of an ethylene system unsaturation solid-state monomer is started by adding to the monomer molecule of the free radical formed of an operation (redox initiator) of the reducing agent in pyrolysis or the oxidizing quality compound of a chemical initiator or a physical operation, for example, ultraviolet rays, and other high-energy radiation, a RF, etc.

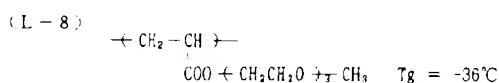
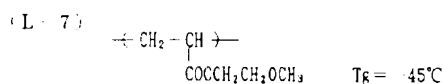
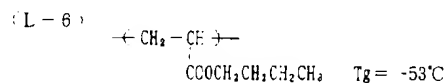
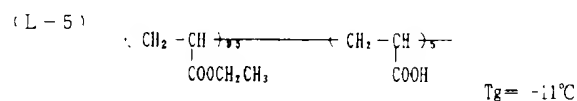
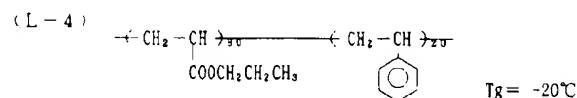
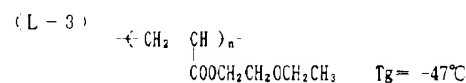
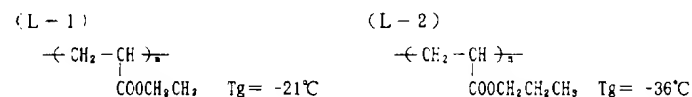
[0034] As main chemistry initiators, par sulfate (ammonium and potassium par sulfate), hydrogen-peroxide, 4, and 4'-azobis (4-cyano valerianic acid) etc. has azo-isobutyro-dinitrile (these are water-soluble), benzoyl peroxide, chloro benzoyl peroxide, and other compounds (these are insoluble in water). There are a hydrogen-peroxide-iron (II) salt, a persulfuric-acid curry potassium bisulfate, cerium salt alcohol, etc. in an ordinary redox initiator, the example of an initiator, and its operation -- F.A.Bovey work "Emulsion Polymerization" Interscience Publishes Inc. New York issue 1955 the 59- it is indicated by the 93rd page

[0035] A compound with surface activity is used as an emulsifier, and soap, sulfonate and sulfate, a cation compound, an amphoteric compound, and macromolecule protective colloid are mentioned preferably, the examples of these groups, and these operations -- Belgische Chemische Industrie 28th volume the 16- it is indicated by the 20th page (1963)

[0036] Although the example of the polymer latex which can be used for this invention is indicated below, this invention is not limited to these.

[0037]

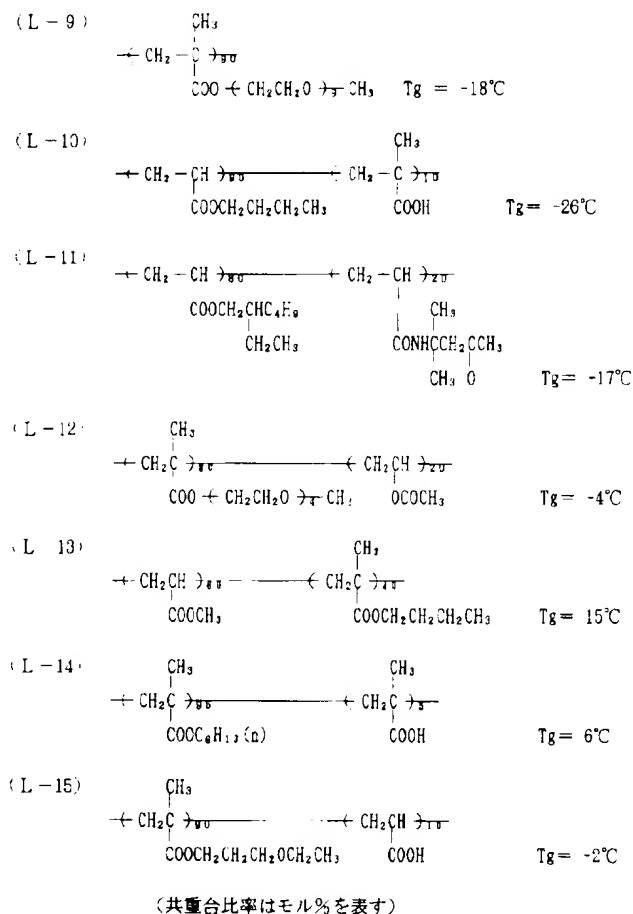
[Formula 15]



[0038]

[Formula 16]





[0039] the addition of this polymer latex used for this invention -- 1-500 of this oil DOROPU let weight % -- desirable -- 10-200 weight % -- especially -- desirable -- 50-150 It is weight %. The optimal amount of an addition is the refractive index  $n_3$  of the polymer latex to be used. Although it differs, when the optimal addition is calculated as oil DOROPU let and an amount of said, it is  $x(n_2+n_3)0.5 = n_1 \cdot n_3$  which becomes If the polymer latex made into a refractive index is chosen. Hayes will serve as the minimum. It is the addition of the polymer latex which made such in fact and was chosen 100 It is good to choose an addition to which a number of points are shaken before and behind weight %, and Hayes becomes low most.

[0040] Furthermore, in order to carry out distribution of the particle which was united with the distributed object of the photochromic compound of this invention or , and the polymer latex to stability, it is desirable random or to use [ of the vinyl alcohol which denaturalized the end by the hydrophobic radical, and a vinyl ester ] together acid monomer denaturation objects, such as block copolymers, these maleic acids, or an itaconic acid, with the above-mentioned hydrophilic polymer. The compound of a publication can be used for a Japanese-Patent-Application-No. No. 210734 [ six to ] specification as an example.

[0041] Various kinds of additives, for example, antioxidant, coloring accelerators, decolorization accelerators, or reducing agents can be made to contain at the time of emulsification distribution of the photochromic compound of this invention.

[0042] The compound which has the acetal machine or ketal machine of a 20-23-page publication of a Japanese-Patent-Application-No. No. 22328 [ eight to ] specification as this coloring accelerator can be mentioned. As a \*\*\*\* coloring accelerator, the salicylic-acid zinc of a publication can be mentioned in a Japanese-Patent-Application-No. No. 112604 [ seven to ] specification.

[0043] The photosensitive layer which contains the photochromic compound of this invention as an emulsification distribution object can also consist of layers more than two-layer [ which is colored in a different color ].

[0044] It is useful to prepare a protective layer on these application layers (outermost layer of drum). As a material used for a protective layer, hydrophilic polymer and a hydrophobic polymer, or a polymer latex can be used. As this hydrophilic polymer and a polymer latex, the hydrophilic polymer and the polymer latex as the above-mentioned dispersion-medium object can be used. As a hydrophobic polymer, polyvinyl butyral resin, a polyvinyl-formal resin, an ethylene vinylacetate copolymer, an ethylene-acrylic-acid copolymer, vinyl chloride resin, a polymethylmethacrylate, an acrylic-ester-methacrylic-ester copolymer, polyester resin, a vinyl acetate-vinyl chloride copolymer, polycarbonate resin, a styrene-anhydrous maleimide copolymer, a styrene-vinyltoluene copolymer, chlorosulfonated polyethylene, a nitrocellulose, a polyolefine, a polyimide, etc. can be mentioned. Moreover, the built up film formed of the Langmuir pro jet processes (the LB

method), such as organic substances, such as a silane coupling agent, omega-tricosane acid, dioctadecyl dimethyl ammonium chloride, and a methyl stearate, can also be used. As for the material used for this protective layer, what does not have absorption in a long wave is preferably more useful than 320nm more preferably 350nm.

[0045] Although the thickness of the photosensitive layer containing the photochromic compound of this invention is based also on the purpose, about 50micron or less, it is desirable that it is especially 20micron or less, and the laminating may be carried out to 2-6 layers. Especially the thickness of the application film of this protective layer has desirable 5 micrometers or less 10 micrometers or less.

[0046] A synthetic macromolecule (film), glass, etc. are mentioned as a transparent base material used for this invention. Specifically, a polyethylene terephthalate, a polycarbonate, a polyvinyl chloride, polystyrene, polypropylene, a polyimide, and celluloses (for example, triacetyl cellulose) are mentioned. These can also be used independently and can also be used as a base material which laminated one side or both sides by synthetic macromolecules, such as polyethylene. You may apply a hydrophilic binder and the antistatic agent of the semiconductor nature metallic oxide and others like an alumina sol or tin oxide to the front face of these base materials.

[0047] Next, the useful use of this invention is explained. Since it generally does not have an automatic exposure adjustment function in a disposable camera and a cheap small short form camera, when a high-speed film is used, by photography on the outdoors, there is an inclination used as exposure over at the time of fine weather. On the other hand, especially the modulated light material of this invention is sensed and colored UV light, and the coloring concentration is proportional to UV light intensity. Since UV light is contained in sunlight, the modulated light filter of this invention is colored according to the strength of sunlight. Then, this feature can be used as a filter for automatic exposure adjustment of a short form camera. Moreover, it is useful also as a filter for sunglasses.

[0048]

[Example] Although an example explains this invention still in detail below, this invention is not limited to this.

[0049] an example 1 -- production (example of comparison) of the photochromic modulated light filter 101  
Photochromic compound (B-1), (Y-1) and (Y-2) each 0.04 and 0.04 and 0.02g -- 0.1 g of a high boiling point organic solvent (1), and ethyl-acetate 0.5 ml -- dissolving -- this -- 2g of 14% gelatin solution -- adding -- further -- as a dispersant -- 5% solution 0.2 ml of sodium dodecylbenzenesulfonate -- in addition, emulsification distribution was carried out at the rotational frequency of 20,000rpm in micro homogenizer - 3ml of water and 2g of 14% gelatin solution were further added to the above-mentioned emulsification object A, and it painted so that it might become 60 micrometers of wet thickness on a polyethylene terephthalate film. In 100g of gelatin solution, 2ml of fluorochemical surfactant sir chlorofluocarbon S131 (product made from DIC) was added 10%, and protective-layer application liquid was prepared, it painted so that it might become 15 micrometers of wet thickness, and the modulated light filter 101 was produced.

[0050] It was 0.28% when Hayes of this modulated light filter 101 was measured by the hazemeter. In order to reduce this Hayes, the polymer latex was added as follows. According to the reference value, the refractive index of gelatin is about 1.53. Next, it was 1.58, when the refractive index was measured in Abbe's refractometer, a photochromic compound (B-1) and (Y-1) (Y-2) after having dissolved 0.04 and 0.04 and 0.02g in 0.1 g of a high boiling point organic solvent (1), and ethyl-acetate 0.5 ml respectively, heating for 30 minutes at about 70 degrees C and evaporating ethyl acetate. Then, the latex (1) which consists of a copolymer which a refractive index becomes from ethyl acrylate / methylmetaacrylate =60/40 as a polymer latex smaller than 1.53 of gelatin was chosen. The refractive index of this latex is 1.48 in calculated value.

[0051] Production of the photochromic modulated light filter 102 (this invention)

In production of the above-mentioned modulated light film 101, after adding 3ml of water, and 2g of 14% gelatin solution to the emulsification object A further, by the solid content, it added by 0.45g and the above-mentioned polymer latex (1) was stirred for about 1 hour. And it painted so that it might become 60 micrometers of wet thickness on a polyethylene terephthalate film. The protective layer was painted like the above-mentioned modulated light filter 101 moreover, and the modulated light filter 102 was produced.

[0052] Production of the photochromic modulated light filter 103 (this invention)

In production of the above-mentioned modulated light film 102, the modulated light film 103 was produced similarly except adding the above-mentioned polymer latex (1) by 0.1g by the solid content.

[0053] Production of the photochromic modulated light filter 104 (example of comparison)

production of the above-mentioned modulated light film 102 -- setting -- instead of [ of the above-mentioned polymer latex (1) ] -- ethyl acrylate / styrene =20/80 with a larger refractive index than 1.53 of gelatin becoming copolymer latex (2) (-- refractive-index = -- the modulated light filter 104 was produced similarly except using 1.57:calculated-value)

[0054] Production of the photochromic modulated light filter 105 (example of comparison)

In production of the above-mentioned modulated light film 103, the modulated light filter 105 was produced instead of the above-mentioned polymer latex (1) similarly except using a polymer latex (2) with a larger refractive index than 1.53 of gelatin.

[0055] Thus, when sunlight was irradiated at the produced modulated light filters 101-105, it was colored the gray which the yellow taste cut a little. Furthermore, Hayes of this modulated light filter was measured by the hazemeter, and the result was shown in Table -1.

[0056] In addition, the mean particle diameters of the emulsification object prepared in this example and a latex are all 0.2 about ], when measurement by the laser beam scattering-about method was performed. It was a micron.

[0057] By making oil DOROPU let and a polymer latex unite, and doubling the refractive index with the refractive index of

the hydrophilic polymer which is a binder shows that the degree of Hayes can be reduced to a transparent base (polyethylene terephthalate) EQC so that clearly from the result of Table -1.

[0058]

[Formula 17]

高沸点有機溶剤(2)  $(C_6H_{13})_3P=0$

[0059]

[Table 1]

表 1

サンプル番号	屈折率				へげ度(%)
	ゲル	油濁	ゲル+油濁	油濁+ゲル+油濁	
101 (比較例)	1.53	1.58			2.8
102 (本発明)	1.53	1.58	1.48	1.52	0.6
103 (本発明)	1.53	1.58	1.48	1.56	1.7
104 (比較例)	1.53	1.58	1.57	1.57	3.5
105 (比較例)	1.53	1.58	1.57	1.58	2.9
透明支持体 (PET)					0.6

[0060] an example 2 -- production (example of comparison) of the photochromic modulated light filter 201  
Photochromic compound (B-1), (Y-1) and (Y-2) each 0.04 and 0.04 and 0.02g -- 0.1 g of a high boiling point organic solvent (2), and ethyl-acetate 0.5 ml -- dissolving -- this -- 2g of 14% gelatin solution -- adding -- further -- as a dispersant -- 5% solution 0.2 ml of sodium dodecylbenzenesulfonate -- in addition, emulsification distribution was carried out at the rotational frequency of 20,000rpm in micro homogenizer - 3ml of water and 2g of 14% gelatin solution were further added to the above-mentioned emulsification object B, and it painted so that it might become 60 micrometers of wet thickness on a polyethylene terephthalate film. In 100g of gelatin solution, 2ml of fluorochemical surfactant sir chlorofluorocarbon S131 (product made from DIC) was added 10%, and protective-layer application liquid was prepared, it painted so that it might become 15 micrometers of wet thickness, and the modulated light filter 201 was produced.

[0061] When Hayes of this modulated light filter 201 was measured by the hazemeter, it was 0.33 %. In order to reduce this Hayes, the polymer latex was added as follows. According to the reference value, the refractive index of gelatin is about 1.53. Next, it was 1.48, when the refractive index was measured in Abbe's refractometer, a photochromic compound (B-1) and (Y-1) (Y-2) after having dissolved 0.04 and 0.04 and 0.02g in 0.1 g of a high boiling point organic solvent (2), and ethyl-acetate 0.5 ml respectively, heating for 30 minutes at about 70 degrees C and evaporating ethyl acetate. Then, the polymer latex (2) with a larger refractive index than 1.53 of gelatin was chosen. The refractive index of this latex is 1.57 in calculated value.

[0062] Production of the photochromic modulated light filter 202 (this invention)

In production of the above-mentioned modulated light film 201, after adding 3ml of water, and 2g of 14% gelatin solution to the emulsification object B further, by the solid content, it added by 0.45g and the above-mentioned polymer latex (2) was stirred for about 1 hour. And it painted so that it might become 60 micrometers of wet thickness on a polyethylene terephthalate film. The protective layer was painted like the above-mentioned modulated light filter 101 moreover, and the modulated light filter 202 was produced.

[0063] Production of the photochromic modulated light filter 203 (this invention)

In production of the above-mentioned modulated light film 202, the modulated light film 203 was produced similarly except adding the above-mentioned polymer latex (1) by 0.1g by the solid content.

[0064] Production of the photochromic modulated light filter 204 (example of comparison)

production of the above-mentioned modulated light film 202 -- setting -- instead of [ of the above-mentioned polymer latex (1) ] -- polymer latex (1) (refractive-index = 1.48 with a refractive index smaller than 1.53 of gelatin : The modulated light filter 204 was produced similarly except using calculated-value).

[0065] Thus, when sunlight was irradiated at the produced modulated light filters 201-204, it was colored the gray which the yellow taste cut a little. Furthermore, Hayes of this modulated light filter was measured by the hazemeter, and the result was shown in Table -2. By making oil DOROPU let and a polymer latex unite, and doubling the refractive index with the refractive index of the hydrophilic polymer which is a binder shows that the degree of Hayes can be reduced to a transparent base (polyethylene terephthalate) EQC so that clearly from this result.

[0066]

[Formula 18]

高沸点有機溶剤(2)  $(C_6H_{13})_3P=0$

[0067]

[Table 2]

表 2

サンプル番号	屈 折 率				ヘイズ度(%)
	ポリマー	油層	ラテックス	油層+ラテックス	
2001 (比較例)	1.53	1.48			3.5
2002 (本発明)	1.53	1.48	1.57	1.52	0.7
2003 (本発明)	1.53	1.48	1.57	1.49	1.9
2004 (比較例)	1.53	1.48	1.48	1.48	3.9
透明支持体 (PET)					0.6

[0068]

[Effect of the Invention] The oil DOROPU let and polymer latex containing a photochromic compound, a coloring accelerator, a high boiling point organic solvent, etc. are made to unite by added and stirring a polymer latex in the distributed liquid which carried out emulsification distribution of a photochromic compound, the coloring accelerator, etc. into hydrophilic polymer. At this time, the degree of Hayes can be greatly reduced by choosing the refractive index of a polymer latex suitably by doubling the refractive index of the particle which united with the refractive index of the hydrophilic polymer which is a binder. Thus, the modulated light material with which Hayes was reduced is useful as a modulated light material with the automatic exposure adjustment function of a cheap simple camera and a disposable camera. Moreover, it is useful also as a modulated light material of optical supplies, such as sunglasses, and a device.

[Translation done.]